



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique Et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université ibn khaldoun de tiaret.

Faculté des Sciences de la Nature et de la Vie

THESE DE DOCTORAT

ES SCIENCES

Présentée par

M.MELIANI Kaddour

Domaine sciences de la vie et de la nature

Spécialité science de la vie et de la nature

THÈME:

***L'impact de l'utilisation d'un herbicide pinoxaden sur
l'environnement de la région de Tiaret***

Soutenu le :13/07/2025

Devant le jury composé de:

Pr. MAAMAR Benchohra

Pr.OULBACHIR Karima

Pr OMAR Yamina

Mr.ABDELHAMID DJamal

Mr ZEMOUR Kamel

Mr OUBEL Habib

Professeur Université de Tiaret

Professeur Université de Tiaret

Professeur Université de Tiaret

M C A Université de tissemsilt

M C A Université de tissemsilt

M C A Université de tissemsilt

Président

Directrice de thèse

Examinatrice

Examineur

Examineur

Examineur

Année universitaire : 2024/2025

REMERCIEMENTS

Avant tout dire, je rends grâce à Dieu, le Tout-Puissant, pour m'avoir accordé la santé, la force morale et physique, la patience et la persévérance nécessaires à l'aboutissement de ce travail. C'est grâce à Sa volonté et à Sa lumière que j'ai pu avancer sur le chemin du savoir, malgré les difficultés rencontrées. Que toute ma reconnaissance aille vers Lui, qui éclaire les esprits et soutient les cœurs.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à **Madame OULBACHIR Karima**, professeure à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, pour avoir accepté, avec bienveillance, d'assumer le rôle de rapporteur de ce travail. Je vous remercie sincèrement pour le temps précieux que vous avez consacré à l'étude de ce manuscrit, pour vos remarques constructives, vos conseils judicieux, ainsi que pour la rigueur et la clarté de vos analyses. Votre implication a grandement contribué à l'enrichissement de ce travail, et je vous en suis profondément reconnaissant(e).

Mes remerciements vont aussi à **Monsieur le Professeur MAAMAR Benchohra**, dont l'acceptation de faire partie de présider le jury de votre générosité scientifique. J'ai été particulièrement touché par la qualité de nos échanges et par votre attitude empreinte d'humanité et de respect. Vos remarques et observations m'ont permis d'approfondir mes réflexions et de porter un regard plus critique sur mes travaux.

Je souhaite également remercier avec sincérité **Madame le Professeur OMAR Yamina**, pour l'honneur que vous me faites en acceptant d'examiner le jury de cette thèse. Votre présence dans ce comité est un gage de reconnaissance et de valeur scientifique pour mon travail. Je vous adresse mes plus vifs remerciements pour votre disponibilité, votre intérêt, et pour la considération que vous avez portée à mon sujet de recherche.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à **Monsieur ABDELHAMID Djamel**, maître de conférences à l'Université de Tissemsilt, pour avoir accepté d'examiner ce travail avec attention et rigueur. Vos remarques pertinentes et vos suggestions éclairées ont contribué à renforcer la qualité de ce mémoire. Votre engagement scientifique et votre ouverture m'ont beaucoup inspiré(e).

Je remercie également **Monsieur ZEMOUR Kamel**, maître de conférences à l'Université de Tissemsilt, pour sa disponibilité et pour avoir accepté de participer à l'évaluation de cette thèse. Vos observations, à la fois critiques et encourageantes, ont été d'une grande utilité dans l'amélioration de ce travail. Je vous suis très reconnaissant(e) pour votre contribution.

Ma gratitude s'étend à **Monsieur OUBEL HABIB**, maître de conférences à l'Université de Tissemsilt, pour sa participation active dans le cadre de ce jury. Votre implication et votre regard professionnel ont été des éléments précieux dans la validation scientifique de ce projet. Je vous remercie sincèrement pour votre temps et votre engagement.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à l'ensemble des membres de l'équipe de recherche du laboratoire de biotechnologie, dirigé par **Mme Karima et Samira**, pour leur accueil chaleureux, leur encadrement, et leur soutien tout au long de cette expérience. Travailler à vos côtés a été pour moi une source d'enrichissement humain et scientifique.

Mes remerciements vont également à **Monsieur ZADEK Mohamed** et **Monsieur BENBAGARRA Mourad**, maîtres de conférences classe A à la faculté des sciences de la nature et de la vie de l'Université de Tiaret. Votre encadrement, vos conseils avisés et votre disponibilité constante ont été des piliers essentiels dans l'élaboration de cette recherche. Je vous remercie pour votre générosité intellectuelle et humaine.

J'adresse aussi mes plus sincères remerciements à l'ensemble de mes enseignants de la faculté SNV de l'Université de Tiaret, pour la transmission de leur savoir, leur soutien et leur accompagnement tout au long de mon parcours universitaire. Grâce à vous, j'ai pu construire les fondations solides de mes connaissances scientifiques.

Je n'oublie pas l'équipe du laboratoire **L'INCID de Kasr Chellala**, et en particulier son responsable, **Monsieur BENDAOUD Mohamed**, pour l'accueil, l'aide technique et l'encadrement dont j'ai bénéficié. Vos conseils et votre disponibilité ont largement facilité l'avancement de ce projet.

Enfin, je souhaite exprimer toute ma reconnaissance à toutes les personnes, connues ou anonymes, qui, de près ou de loin, ont contribué à la réussite de ce travail. Qu'il s'agisse d'un mot d'encouragement, d'un geste de soutien ou d'une aide technique, chaque contribution a compté. À toutes et à tous, je dis merci.

Dédicaces

À la mémoire de mon cher père, que Dieu ait son âme. Ton absence est une douleur silencieuse, mais ton image et tes enseignements vivent en moi chaque jour. Ce travail, je l'ai accompli avec l'espoir qu'il aurait été source de fierté pour toi. Tu restes à jamais mon guide et mon modèle.

À ma chère mère, pour son amour inconditionnel, ses prières constantes et son soutien indéfectible. Ta force tranquille et ta présence ont été essentielles à chaque étape de ce parcours.

À mes précieuses filles, **Fatima Zahraa** et **Hlima**, qui sont ma lumière, ma motivation et ma raison d'espérer un avenir meilleur. Puissent-elles trouver dans ce travail un exemple de persévérance et d'engagement.

À mes frères et sœurs, pour leur soutien, leurs encouragements et leur affection tout au long de cette aventure.

À tous ceux qui m'ont soutenu, de près ou de loin, je leur exprime ma sincère reconnaissance.

الملخص

الدراسة المنتجات الصحية النباتية، وخاصة مبيدات الأعشاب، ضرورية لمكافحة الأعشاب الضارة في الزراعة. فحصت هذه تيارات، الجزائر، تركيز وثبات بقايا بينوكسادين في نسيج التربة المختلفة. تم تحليل اثنين وسبعين عينة تربة من مزرعتين في لقياس بقايا مبيدات الأعشاب. استخدم التحليل طورًا متحركًا من الأسيتونتريل (HPLC) باستخدام كروماتوغرافيا السائل مع وقت احتفاظ لمدة دقيقتين. أشارت النتائج إلى اختلافات كبيرة في ثبات البقايا بناءً على نسيج (V/V)، (والميثانول 50/50 × التربة. أظهرت التربة الطينية الطميية ثباتًا أعلى للمخلفات، بمتوسط $6.01 \times 10^{-4} \pm 8.7$ ميكروجرام/جرام، بينما كان للتربة الرملية ثبات أقل، بمتوسط $6.4 \times 10^{-5} \pm 5.9 \times 10^{-6}$ ميكروجرام/جرام. وهذا يؤكد تأثير خصائص التربة على سلوك مبيدات الأعشاب والحاجة إلى استراتيجيات إدارة مخصصة. وعلى الرغم من فوائد مبيدات الأعشاب، فإن تأثيراتها البيئية مثيرة للقلق. يمكن للمخلفات الثابتة أن تلوث التربة وتضر بالنظم البيئية. إن رفع مستوى الوعي بين أصحاب المصلحة حول هذه المخاطر أمر ضروري. توصي الدراسة ببدائل مستدامة، مثل طرق مكافحة البيولوجية، لتقليل الاعتماد على مبيدات الأعشاب الكيميائية. توفر الضوابط البيولوجية حلولًا صديقة للبيئة، وتعزز توازن النظام البيئي وتقلل من البصمة البيئية للزراعة. إن تطبيق تناوب المحاصيل واستراتيجيات إدارة الآفات المتكاملة الأخرى يمكن أن يعزز فعالية مكافحة الأعشاب الضارة مع تقليل الاعتماد على مبيدات الأعشاب الكيميائية. تعمل هذه الممارسات على تخفيف المخاطر البيئية وتحسين صحة التربة والإنتاجية الزراعية. وفي الختام، في حين أن مبيدات الأعشاب لا غنى عنها في الزراعة الحديثة، فإن الاستخدام والإدارة المسؤولة أمران حاسمان للاستدامة البيئية واستمرارية النظم الزراعية على المدى الطويل. ومن خلال تبني الممارسات المستدامة والتقنيات المبتكرة، من الممكن تحقيق التوازن بين الإنتاجية الزراعية وحماية البيئة.

الكلمات المفتاحية: تلوث التربة، بينوكسادين، كروماتوغرافيا السائل عالي الأداء، الجزائر

Résumé

Les produits phytosanitaires, en particulier les herbicides, sont essentiels pour la lutte contre les mauvaises herbes en agriculture. Cette étude a examiné la concentration et la persistance des résidus de Pinoxaden dans différentes textures de sol. Soixante-douze échantillons de sol provenant de deux fermes de Tiaret, en Algérie, ont été analysés par chromatographie liquide (HPLC) pour mesurer les résidus d'herbicides. L'analyse a utilisé une phase mobile d'acétonitrile et de méthanol (50/50, V/V) avec un temps de rétention de 2 minutes. Les résultats ont indiqué des différences significatives dans la persistance des résidus en fonction de la texture du sol. Les sols argilo-limoneux ont montré une persistance des résidus plus élevée, en moyenne $6,01 \times 10^{-4} \pm 8,7 \times 10^{-5} \mu\text{g/g}$, tandis que les sols sableux avaient une persistance plus faible, en moyenne $6,4 \times 10^{-5} \pm 5,9 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$. Cela souligne l'impact des caractéristiques du sol sur le comportement des herbicides et la nécessité de stratégies de gestion adaptées. Malgré les avantages des herbicides, leurs impacts environnementaux sont préoccupants. Les résidus persistants peuvent contaminer les sols et nuire aux écosystèmes. Il est essentiel de sensibiliser les parties prenantes à ces risques. L'étude recommande des alternatives durables, telles que les méthodes de lutte biologique, pour réduire la dépendance aux herbicides chimiques. Les contrôles biologiques offrent des solutions respectueuses de l'environnement, favorisant l'équilibre des écosystèmes et réduisant l'empreinte écologique de l'agriculture. La mise en œuvre de la rotation des cultures et d'autres stratégies de lutte intégrée contre les ravageurs (IPM) peut améliorer l'efficacité de la lutte contre les mauvaises herbes tout en réduisant la dépendance aux herbicides chimiques. Ces pratiques atténuent les risques environnementaux et améliorent la santé des sols et la productivité agricole. En conclusion, si les herbicides sont indispensables dans l'agriculture moderne, leur utilisation et leur gestion responsables sont cruciales pour la durabilité environnementale et la viabilité à long terme des systèmes agricoles. En adoptant des pratiques durables et des technologies innovantes, il est possible d'équilibrer la productivité agricole avec la protection de l'environnement.

Les mots clés: pollution de sol, pinoxaden, HPLC, Algérie

Abstract

Phytosanitary products, particularly herbicides, are essential for weed control in agriculture. This study examined the concentration and persistence of Pinoxaden residues in different soil textures. Sev-enty-two soil samples from two farms in Tiaret, Algeria, were analyzed using liquid chromatography (HPLC) to measure herbicide residues. The analysis used a mobile phase of acetonitrile and meth-anol (50/50, V/V) with a retention time Of 2 minutes. Results indi-cated significant differences in residue persistence based on soil tex-ture. Clay-loam soils showed higher residue persistence, averaging $6.01 \times 10^{-4} \pm 8.7 \times 10^{-5} \mu\text{g/g}$, while sandy soils had lower persis-tence, averaging $6.4 \times 0^{-5} \pm 5.9 \times 10^{-6} \mu\text{g/g}$. This underscores the impact of soil characteristics on herbicide behavior and the need for tailored management strategies. Despite herbicides' benefits, their environmental impacts are concerning. Persistent residues can contaminate soil and harm ecosystems. Raising awareness among stakeholders about these risks is essential. The study recom-mends sustainable alternatives, such as biological control methods, to reduce dependency on chemical herbicides. Biological controls offer eco-friendly solutions, promoting ecosystem balance and re-ducing agriculture's ecological footprint. Implementing crop rota-tion and other integrated pest management (IPM) strategies can en-hance weed control effectiveness while decreasing reliance on chemical herbicides. These practices mitigate environmental risks and improve soil health and agricultural productivity. In conclusion, while herbicides are indispensable in modern agriculture, responsi-ble use and management are crucial for environmental sustainabil-ty and the long-term viability of agricultural systems. By adopting sustainable practices and innovative technologies, it is possible o balance agricultural productivity with environmental protection.

KEYWORDS : soil pollution, pinoxaden, HPLC, Algeria

Liste des abréviations

ASE Accelerated Solvent Extraction

CEAEQ centre d'expertise en analyse environnementale du Québec,

CES Conseil économique et social

CES Conseil économique et social

CIRC le Centre international de recherche sur le cancer

DCE la Directive Cadre sur l'Eau

DCE La directive cadre sur l'eau

GC la chromatographie gazeuse

GC la chromatographie gazeuse

HPLC chromatographie liquide haute performance

IARC the International Agency for Research on Cancer

LOD la limite de détection

LQ limites de quantification

MAE l'extraction assistée par micro-ondes

NOAA Administration Océanique et Atmosphérique Nationale

OCDE l'Organisation de coopération et de développement économiques .

OCDE l'Organisation de coopération et de développement économiques

OMS organisation mondiale de la sante

PC la préparation commerciale

PC la préparation commerciale

PLE l'extraction par liquide pressurisé

SGH le système général harmonisé

SGH système général harmonisé

SPE Solid phase extraction

TEL threshold effects level

UAE l'extraction assistée par ultrasons

UIPP l'Union des Industries de la Protection des Plantes

WHO. agency of World Health Organization

UV ultraviolets

Cu Le coefficient d'uniformité

Cc Le coefficient de courbure

RMN *La résonance magnétique nucléaire*

AALLME Air-Assisté Liquid-Liquid Micro extraction

LC-ESI chromatographie liquide électro-spray-ionisation

TEL threshold effects level

Liste des figures

Figure 01 synthèse de différentes familles des molécules actives durant 1940 2000

Figure 02. Consommation mondiale des produits phytosanitaire de 1988 à 2001 (Source : www.acces.inrp.fr).

Figure 03 la consommation mondiale des pesticides en 2009 (UIPP, 2009).

Figure 04 la consommation et l'utilisation de pesticides (d'après Imfeld)

Figure 05 les devenir des produits chimiques dans l'environnement (**Bailey & White, 1964**).

Figure 06 : Représentation des différents horizons d'un sol (**Baize et Jabiol, 1995**).

Figure 07 les principales sources anthropiques de la pollution **Dror and Berkowitz, 2012**.

Figure 08 la carte de la localisation géographique de la wilaya de Tiaret

Figure 09 Diagramme ombrothermique de Gaussen de la station météorologique D'Ain BOUCHEKIF en 2000 et 2019

Figure 10: situation de la région de Tiaret sur le climagramme d'Emberger

Figure 11 : Carte du réseau hydrographique de la region de Tiaret (**Conservation des forêts de la Wilaya de Tiaret, 2020**)

Figure 12 Carte des formations géologiques de la région de Tiaret (**URBAITA TIARET 2020**)

Figure 13 localisation des sites de plevement google erthe modifie

Figure 14 A les échantillons prélevés avant la préparation

Figure 14 B les échantillons prélevés après la préparation

Figure 15 l'extraction des residuees par le soxhlte

Figure 16 la purification de l'extrait

Figure 17 dosages des résidus des pesticides par HPLC

Figure 18 temps de rétention du pinoxaden par HPLC

Figure 19 Dissipation de pesticides après application du pinoxaden à Sidi Abdelkrime ($\mu\text{g/g}$)

Figure 20 Persistance des résidus de pinoxaden dans la zone de sidi Abdelkrim après la récolte ($\mu\text{g/g}$)

Figure 21 Dissipation de pesticides après application du Chaouchaoua ($\mu\text{g/g}$)

Figure 22 Persistance des résidus de pinoxaden après récolte dans la région de Chaouchaoua. ($\mu\text{g/g}$)

Liste des tableaux

Tableau 01 Catégories de toxicité inscrites sur l'étiquette du produit (**Tirée de U.S. EPA, 2007**)

Tableau 02 : mécanisme d'action des produits phytosanitaire selon les cibles.

Tableau 03. Les Seuils des 'effet TEL (threshold effects level) des HAP et Pesticides

Tableau 04 : Principaux fraction des constituants du sol (Buttler, 1992)

Tableau 05 Températures mensuelles moyennes, maximales et minimales de 2000 à 2019, exprimées en degrés Celsius

Tableau 06 Précipitations moyennes mensuelle (2000/2019) station météorologique Ain bouchekif

Tableau 07: étage bioclimatique de la zone d'étude

Tableau 08 Description de la propriété de la matière active de Pinoxaden

Tableau 09 Résultats des analyses physico chimiques du site n°01 de Chaouchaoi

Tableau 10 Résultats des analyses physico chimiques du site n°02 SIDI ABDALKARIM

Table des matières

Remerciement

Dédicace

Résumé

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

INTRODUCTION

PARTIE I SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I GENERALITES SUR LES PESTICIDES

1	Généralités sur les produits phytosanitaires	04
1.1	Définition d'un pesticide	04
1.2	Historique de consommation et utilisation des pesticides.....	04
1.3	Classification des pesticides	06
1.3.1	Selon les cibles visées	06
1.3.1.1	Les insecticides	07
1.3.1.2	Les herbicides	07
1.3.1.3	Les fongicides	07
1.3.2	Selon le type de formulation.....	07
1.3.3	Selon la nature chimique	08
1.3.3.1	Les pesticides inorganiques	08
1.3.3.2	Les pesticides organométalliques.....	08
1.3.3.3	Les pesticides organiques	08
1.3.4	Selon l'origine ou la provenance.....	09
1.3.5	Selon la toxicité.....	09
1.4	Effets des pesticides	10
1.4.1	Effets des pesticides sur la sante	10

1.5	Les façons d'agir des produits phytosanitaires	11
1.6	Réglementation et normes	12
1.7	La répartition et la dispersion des pesticides dans l'environnement....	14
1.7.1	Matrice de sol.....	14
1.7.1.1	L'adsorption/désorption.....	15
1.7.1.2	Distribution entre les différentes phases du sol	15
1.7.1.3	Mécanismes de dispersion à la surface du sol	15
1.7.1.4	Transformation des produits actifs dans le sol.....	15
1.7.1.4.1	Transformation biologique	15
1.7.1.4.2	Transformation chimique.....	16
1.7.2	Matrice de l'atmosphère	16
1.7.2.1	Le Transport.....	16
1.7.2.2	La photodégradation.....	16
1.7.3	Matrice de l'eau	16
1.7.3.1	Photodégradation	17
1.7.3.2	Transformations chimiques	17
1.7.3.3	Transformations biologiques	17
1.7.3.4	Adsorption sur les matières en suspension.....	17

CHAPITRE II POLLUTION DE SOL

2	Pollution de sol.....	18
2.1	Définition de sol.....	18
2.2	Les constituants du sol.....	19
2.2.1	La fraction solide	19
2.2.2	La fraction gazeuse	19
2.2.3	La fraction liquide	20
2.3	Propriétés granulométriques des sols	20
2.3.1	Granulométrie	21
2.3.2	La perméabilité	22

2.3.3	Matières organiques	22
2.3.4	La température	22
2.3.5	Le pH du sol.....	23
2.4	Pollution de sol.....	23
2.5	Types de pollution de sol.....	23
2.5.1	Pollution ponctuelle	23
2.5.2	La pollution diffuse	24
2.6	Les origines de la pollution de sol.....	24
2.6.1	Origine naturelle et géogéniques	24
2.6.1.1	Origine anthropogènes	24
2.6.1.2	Activités agricoles et élevage	25
2.6.1.3	Activités industrielles	25
2.6.1.4	L'activité minière.....	26
2.6.1.5	Les déchets et Les eaux usées.....	26
2.6.1.6	Secteur militaire et les débris des guerres	26
2.6.1.7	Urbanisation, les grandes infrastructures et le transport	27
2.7	Transformation et dégradation des produits phytosanitaires dans le sol	27
2.7.1	Décomposition et dégradation physique	27
2.7.2	Les mécanismes physiques fondamentaux de dégradation des pesticides	27
2.7.2.1	La photodégradation.....	27
2.7.2.2	Lessivage et érosion hydrique	27
2.7.2.3	Décomposition biologique.....	27

CHAPITRE III METHODES D'EXTRACTION DES PESTICIDES

3	Méthodes d'extraction des pesticides	28
3	Les procédures d'analyse des résidus des pesticides dans les matrices de l'environnement	28
3.1	Techniques de prélèvement et conservation des échantillons	28
3.1.1	Les échantillons ponctuels.....	28

3.1.2	Les échantillons composites	29
3.2	Traitement et conservation des échantillons	29
3.2.1	Les échantillons liquides	29
3.2.2	Les échantillons solides	30
3.3	Méthodes d'extraction et d'analyses des résidus des pesticides	31
3.3.1	Extraction à partir de la matrice de sol	31
3.3.2	Extraction à partir de la matrice de l'eau	32
3.4	Méthodes d'analyses des résidus des pesticides	32
3.4.1	Méthodes chromatographiques	32
3.4.1.1	Chromatographie en phase gazeuse	32
3.4.1.2	Chromatographie liquide	33
3.4.2	Méthodes spectroscopiques et autres	34
3.4.3	Méthodes fluorimétriques	35

PARTIE II EXPERIMENTALE

CHAPITRE I DESCRIPTION DE LA ZONE D'ETUDE

1.1	Position géographique	36
1.2	Facteurs climatiques	37
1.2.1	Température	37
1.2.2	Pluviométrie	38
1.2.2.1	Précipitations moyennes mensuelle (2000/2019)	39
1.2.2.2	Diagramme Ombrothermique de Bagnouls et Gaussen	39
1.2.2.3	Etage bioclimatique de la zone d'étude	40
1.2.2.3.1	Quotient pluviométrique et étalement sur le climagramme d'Emberger	40
1.2.3	Le vent	41
1.2.4	Hydrographie et le réseau hydrique	42
1.2.5	Situation géologique	42

CHAPITRE II MATERIELS ET METHODES

2.1	Choix des pesticides	44
2.2	Propriétés physico chimique de La matière active de pinoxaden.....	44
2.2.1	Description de la matière active.....	44
2.3	Choix de la zone de prélèvement et stockage des échantillons	45
2.3.1	Choix de la zone.....	45
2.3.2	Compagne de prélèvement et préparation dess échantillons	45
2.4	Analyses physico-chimiques et minéralogiques des sols	47
2.4.1	Les analyses physiques (granulométrie).....	47
2.4.1.1	Granulométrie	47
2.4.1.2	Le pH du sol.....	47
2.4.1.3	Conductivité électrique.....	47
2.4.1.4	Humidité	48
2.4.1.5	Carbone et la matière organique	48
2.4.1.6	Calcaire total (carbonates totaux) (CaCO ₃)	48
2.4.1.7	Conductivité électrique.....	48
2.5	Dosage des résidus de pesticides dans les échantillons de sol.....	48
2.5.1	Traitement des échantillons	48
2.5.2	Description de la technique d'extraction des résidus.....	49
2.5.3	La purification de l'extrait.....	49
2.5.4	Détermination chromatographique des résidus des pesticides	50
2.5.5	Conditions de séparation des résidus par la HPLC.....	50
2.5.6	Protocole expérimental pour l'analyse des résidus.....	51

CHAPITRE III RESULTATS ET DISCUSSION

3	Résultats et discussion	52
3.1	Paramètres physico-chimiques du sol pour chaque site	52
3.2	Analyse HPLC et détermination du temps de rétention du pinoxaden ...	55
3.3	Concentration de dissipation et persistance du pinoxaden	55
3.3.1	Dissipation de pesticides après application du pinoxaden au sol de Sidi Abdelkrim	55

3.3.2	Persistence des résidus de pinoxaden dans la zone de sidi Abdelkrim après la récolte.....	56
3.3.3	Dissipation de pesticides après son application sur le site du Chaouchaoua	57
3.3.4	Persistence des résidus de pinoxaden après récolte dans la région de Chaouchaoua	58

CONCLUSION

REFERENECEES BIBLIOGRAPHIQUES

INTRODUCTION

Introduction

L'utilisation des produits phytosanitaires connue depuis l'Antiquité, avec l'emploi des éléments minéraux comme le L'soufre, l'arsenic, mercure, cadmium ou encore le tabac, en revanche grâce au développement du domaine de chimie organique après la Seconde Guerre Mondiale qui est marqué par l'apparition des nouvelles molécules actives de synthèse. Ces produits connaissent donc une forte progression et amélioration car ils permettent de s'accorder à un enjeu majeur : nourrir la planète. Entre les années justes après la seconde guerre mondiale au 1985 l'utilisation de pesticides s'est multipliée toutes les décennies (**Roberts et al. 2007**). L'application de produits phytosanitaires dans les activités agricoles est actuellement essentielle pour contrôler un grand nombre d'agents nocifs et améliorer les rendements des cultures (**Suteu et al. 2020**). Cependant, l'utilisation abusive de ces produits entraîne des effets négatifs sur la qualité du sol, la structure de la communauté microbienne et les taux de renouvellement des nutriments (**Jacobsen et Hjelmsø, 2014 ; Chowdhury, Pradhan, Saha et Sanyal, 2008 ; Subhani, El-Ghamry, Changyong et Jianming, 2000 ; Wainwright, 1978**). Les pesticides comprennent des composés organiques et inorganiques de diverses classes chimiques, contribuant de manière significative à l'amélioration du rendement agricole (Masia, Vásquez, Campo et Picó, 2014). Les efforts visant à préserver les sols agricoles sont des tâches impératives (**Abo-Habaga et al., 2022; Abo-Habaga et al., 2018 ; Hegazy et al., 2014**).

Parmi les pays africains, L'Algérie est classée comme les pays les plus consommateurs des quantités importantes de pesticides. Ainsi environ 840 produits phytopharmaceutiques sont homologués et commercialisés en Algérie selon (**A N P V**) dont plus de quarantaine de variétés sont largement utilisées par les agriculteurs essentiellement les herbicides. Actuellement dans notre pays, l'application des pesticides ne cesse d'augmenter d'une façon plus rapide dans de nombreux secteurs et en grande quantité. le domaine de l'agriculture en premier lieu qui utilise le plus de pesticides en termes de variétés et de doses de forme et de mode d'application. Cette application à l'échelle nationale des pesticides dans les cultures, provoque une contamination des trois matrices environnementales sol, air et toutes les formes des eaux, les eaux superficielles, des nappes souterraines..... cela nécessitent une attention particulière de la part des chercheurs pour gérer et contrôler efficacement la qualité de l'environnement (**Kvicalova et al. 2012**). Diverses organisations environnementales, telles que l'Union européenne, ont établi des réglementations et des normes pour l'utilisation des résidus à l'échelle mondiale (**Agathokleous, 2022**).

Parmi eux, les herbicides sont disponibles sous forme liquide, granulaire et de fumigation, les formulations liquides étant couramment utilisées par les agriculteurs **(Zimdahl, 2018)**. Le Pinoxa-den, un herbicide sélectif de post-levée introduit par Syngenta Crop Protection AG, appartient au groupe chimique des phénylpyrazolines et est commercialisé dans le monde entier sous le nom commercial AXIAL **(Tang et al., 2014)**. Les cultures céréalières dominent les pratiques agricoles en Algérie **(Bouchafaa & Djeddour-Djaballah, 2022)**.

Pour protéger et contrôler les niveaux de contamination de sol eaux et l'air, il est nécessaire donc de faire une évaluation qualitative et quantitative des résidus. Actuellement, plusieurs méthodes et techniques, d'échantillonnage et de dosages sont impliquées dans la caractérisation. Dont la chromatographie en phase gazeuse (GC), la spectrométrie de masse (MS) et la chromatographie liquide haute performance (HPLC), sont utilisées pour la détermination des résidus de pesticides **(Bai et al. 2013 ; Ranz, Eberl, Maier & Lankmayr, 2008)**. Cette étude vise à déterminer la quantité et la persistance du pinoxaden dans différents types de sols des terres agricoles de Tiaret, dans l'ouest de l'Algérie, en utilisant la méthode de chromatographie en phase liquide (HPLC).

L'objectif principal de notre étude consiste à comprendre en premier lieu la persistance et la dynamique des résidus d'herbicides dans les types de sol en plus d'autres objectifs tels que les techniques d'échantillonnages et de dosages des résidus.

Le manuscrit de cette thèse est structuré en deux grandes parties : chaque partie se compose de trois chapitres.

La première partie de cette thèse est consacrée à une étude bibliographique générale qui englobe trois chapitres.

Le chapitre 1 consiste en une recherche bibliographique, apportant des éléments nécessaires à la compréhension de la définition des pesticides leur classification et Les problématiques environnementales liées à l'utilisation des pesticides et à leur dispersion y sont abordées.

Le chapitre 2 est consacré à la description des méthodes d'échantillonnages pour les trois matrices et les techniques d'extraction et analytiques réalisées pour le dosage des résidus des pesticides.

Le chapitre 3 concerne la définition du sol, sa composition physique et chimique et le plus important la pollution de sol par les résidus et les techniques de dépollution.

La seconde partie de cette thèse présente la partie expérimentale et comprend également trois chapitres.

Le chapitre 1 consiste à une étude générale sur la localisation et la description de la zone d'étude.

Le chapitre 2 est consacré au matériel utilisé dans ces travaux, les méthodes d'échantillonnages, d'extraction et le dosage des résidus.

Enfin, Le chapitre 3 regroupe les résultats des analyses trouvés avec discussions et comparaison par rapport à d'autres études et travaux réalisés ayant traité une thématique dans le même axe de recherche.

PARTIE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS SUR LES PESTICIDES

1 Généralités sur les produits phytosanitaires

1.1 Définition d'un pesticide

Les pesticides, ou composés phytosanitaires, appelés également produits phytopharmaceutiques, sont des substances de natures chimiques diverses, organiques ou minérales. Ils sont constitués d'une ou plusieurs molécules actives, ainsi que d'additifs complémentaires tels que des diluants et des adjuvants. Ils sont utilisés par les agriculteurs pour protéger les végétaux contre les agents nuisibles aux cultures. (Lakshmi, 1993 ; Temme et Verburg, 2011). Par ailleurs, le terme pesticide est également défini étymologiquement par la combinaison de pest et -cide, signifiant « qui tue les organismes nuisibles ». Il regroupe les biocides et les produits phytopharmaceutiques, selon la directive-cadre « Pesticides » 2009/128/ CEE.

1.2 Historique de consommation et utilisation des pesticides

L'agriculture est le premier domaine de consommation des produits phytopharmaceutiques depuis l'antiquité. Par la suite, ils ont suivi le développement de la chimie minérale, et les composés utilisés étaient des dérivés de minéraux ou de plantes, tels que l'arsenic, le cuivre, le zinc, le manganèse ou le sulfate de nicotine. Ensuite, après la Seconde Guerre mondiale, les pesticides ont profité de l'avancement de la chimie organique, et les composés synthétiques majoritaires ont d'ailleurs contribué à l'expansion rapide des produits phytopharmaceutiques durant les années 1940. La figure 01 montre l'apparition des différentes familles des molécules actives à partir des années 1940 jusqu'à l'an 2000.

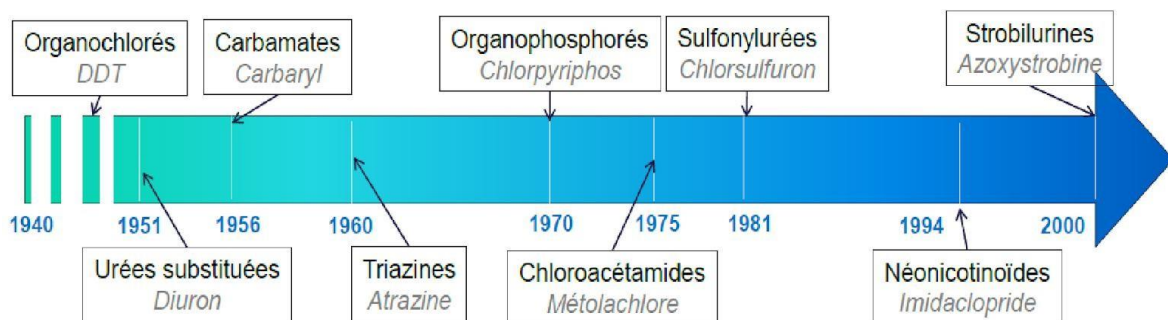


Figure 01 synthèse de différentes familles des molécules actives durant (1940- 2000)

Depuis les années 1980, on a constaté une tendance à la baisse, en partie en raison de la découverte de substances plus efficaces qui nécessitent de faibles quantités, ainsi que des contraintes environnementales et toxicologiques plus graves engendrées par certaines de ces

Substances ou matières actives. La Figure 02. Illustre la fluctuation de la consommation mondiale des pesticides.

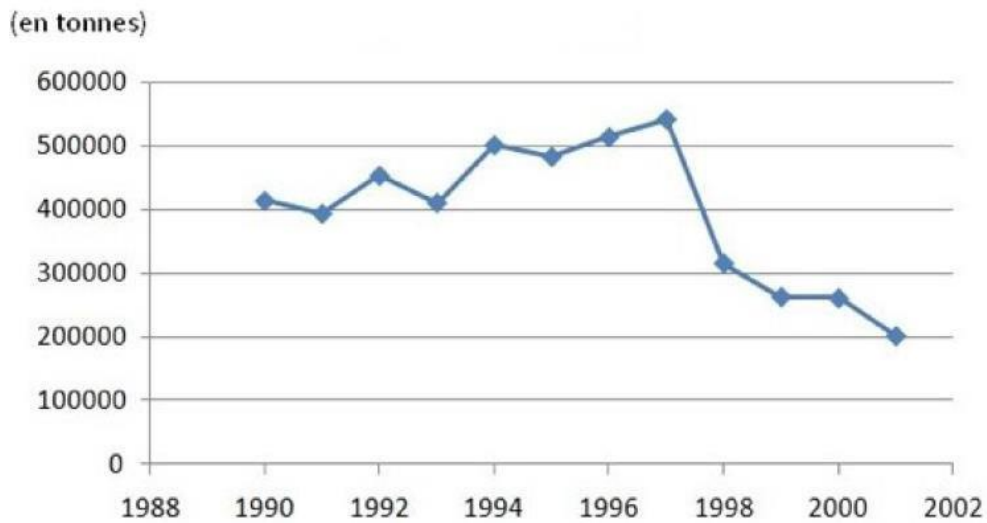


Figure 02. Consommation mondiale des produits phytosanitaire de 1988 à 2001 (Source : www.acces.inrp.fr).

Actuellement, le marché mondial des produits phytosanitaires représentait plus de 37 milliards de dollars en 2009 selon l'Union des Industries de la Protection des Plantes (UIPP, 2009). En particulier, l'Europe est le premier consommateur mondial avec les États-Unis en deuxième position mondiale. Concernant les différents types des pesticides, les herbicides sont les produits les plus épanchés sur l'ensemble des cultures du monde (46% du marché), suivis par les autres produits comme les fongicides par une proportion de (26%) et les insecticides (25%), la Figure 03 montre les statistiques de la consommation mondiale des pesticides. La localisation géographique et l'intensité des pratiques agricoles jouent aussi un rôle important dans la consommation. En effet, les herbicides représentent 70 à 80% des pesticides utilisés en Europe et États-Unis, alors que sous les tropiques, 50% des produits utilisés sont des insecticides. Au niveau de la répartition des traitements sur les cultures, la production de fruits et légumes (en incluant la vigne) représente un quart de la consommation des traitements réalisés (Morin, 2002).

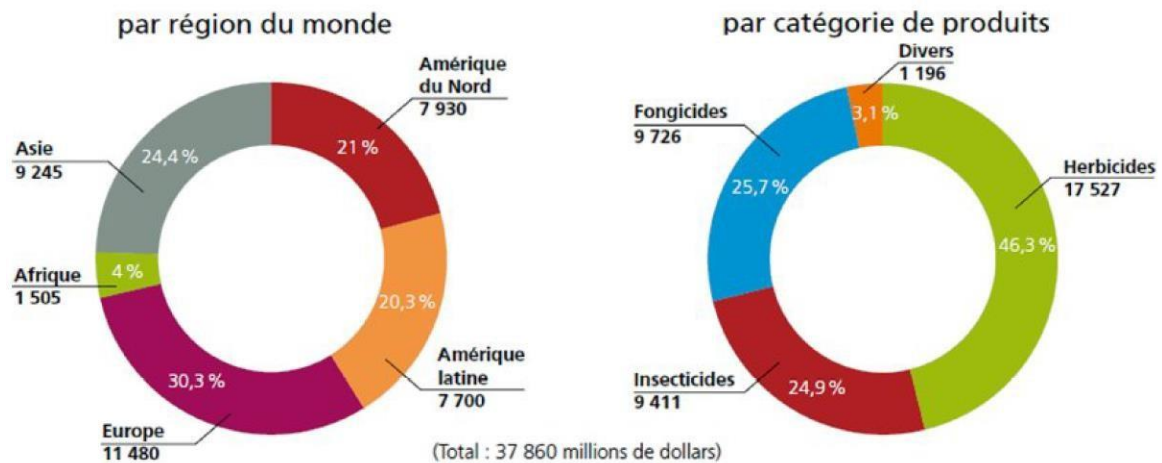


Figure 03 la consommation mondiale des pesticides en 2009 (UIPP, 2009).

par ailleurs, en agriculture étaient appliqués jusqu'au 4^{ème} siècle une multitude de produits tels que les sels minéraux et essentiellement les produits à base de soufre (S), de mercure (Hg), d'arsenic (As), mais aussi des produits d'animaux (i.e. chats, oiseaux), des cendres, de la craie ou encore des fumigations faites en brûlant des excréments d'animaux (i.e. gazelles) ou du soufre (**Banaszkiewicz, 2010**). La Figure 04 montre notamment la consommation et l'utilisation de pesticides



Figure 04 la consommation et l'utilisation de pesticides (d'après Imfeld)

1.3 Classification des pesticides :

Les pesticides présentent une très grande diversité de caractéristiques et de différenciations : chimique, structurale (solide, liquide, gaz), fonctionnelle (cibles visées), et d'origine (naturelle ou synthétisés en laboratoire), ce qui rend toute tentative de classification particulièrement complexe.

1.3.1 Selon les cibles visées

Le premier critère de classification tient compte de la cible à contrôler ou à éliminer. On distingue essentiellement trois grandes familles de produits phytosanitaires, selon la nature des agents nuisibles : les herbicides, les fongicides et les insecticides (**Devillers et al., 2005**).

1.3.1.1 Les insecticides

Ce sont des molécules pouvant provoquer la mort des insectes. Parmi les insecticides existants, on peut citer : les carbamates, les pyréthrinoides, les organophosphorés et les organochlorés. (**Devillers et al. 2005**).

1.3.1.2 Les herbicides

Ce sont des pesticides très complexes destinés à lutter contre les mauvaises herbes. Les herbicides agissent sur le fonctionnement biochimique d'action, parfois sur plusieurs phénomènes, les impacts sont souvent l'inhibition d'une fonction, avec des répercussions dommageables sur la cellule végétale (**Devillers et al., 2005**).

1.3.1.3 Les fongicides

Les fongicides sont des produits de synthèses destinés à lutter contre les champignons et les moisissures. Ils sont généralement de nature chimique. Les fongicides ont plusieurs actions, comme celles des herbicides une action biochimique, une action sur les métabolites, et une action sur les liaisons vanderwals, hydrogènes, ioniques, covalentes (**Devillers et al., 2005**).

1.3.2 Selon le type de formulation

Les produits phytosanitaires utilisés sur les cultures sont des formulations chimiques composées d'une ou plusieurs molécules actives, mélangées à des adjuvants (généralement appelés « inertes » par l'industrie) afin de faciliter leur épandage ou d'améliorer leur efficacité (Mesnage *et al.*, 2014). Ces adjuvants (par exemple, solvants naphthéniques et éthoxylates d'alcools gras dans la formulation Opus) peuvent être des émulsifiants, qui permettent aux composants non solubles

dans l'eau de rester sous forme solide ou bien de poudre d'émulsions uniformes), des agents mouillants (améliorent la surface de contact des ingrédients avec les agents cibles comme les insectes ou feuilles des végétaux), Les agents collants (permettent aux composés chimiques de pénétrer dans la cible), les agents fixantes (augmentent la durée de vie des molécules active au cours de leur stockage), mais aussi des surfactants, solvants et agents contre la dérive qui limitent les pertes de produits au cours de leur application sur les cultures (**Plimmer, 1990**)

1.3.3 Selon la nature chimique

Il est nécessaire de souligner que la très grande diversité des molécules chimiques des pesticides due, à la fois, aux éléments chimiques qu'ils contiennent mais aussi aux diverses fonctions et cibles visées présentes dans les molécules. Il existe trois catégories de pesticides

1.3.3.1 Les pesticides inorganiques

Ils sont moins répandus ou utilisés. Or certains sont utilisés en très grande quantité comme le soufre ou le cuivre. Ce sont des produits découverts très longtemps dont l'emploi est apparu bien avant la chimie organique de synthèse (**Yadav et Devi 2017**).

1.3.3.2 Les pesticides organométalliques

Comme les fongicides dont la molécule est constituée par plusieurs molécules de métaux lourds comme le zinc ou le manganèse et d'un anion organique (**Yadav et Devi 2017**).

1.3.3.3 Les pesticides organiques :

Ils sont les plus abondants, souvent distingués en trois groupes : les organochlorés, les organophosphorés et les carbamates et appartiennent à plusieurs groupes chimiques. Selon le guide sur les produits phytosanitaires, le groupe chimique correspond à l'ensemble des molécules actives dérivées d'un groupe d'atomes qui entre dans la composition et la structure de base (**Yadav et Devi 2017**).

1.3.4 Selon l'origine ou la provenance

Les pesticides peuvent être aussi classés selon leur origine et on distingue les bio pesticides et pesticides chimiques.

Bio pesticides réagissent sur les nuisibles ciblés et les organismes fortement liés. Les biopesticides contiennent les pesticides microbiens comme une bactérie vivante, un champignon, un virus, un protozoaire ou une algue comme ingrédient de la molécule active

Pesticides chimiques ou de synthèse – se sont des pesticides d'une multi variété et utilisés pour un grand nombre d'organismes non ciblés. Les pesticides chimiques sont très

dangereux et persistants et souvent non biodégradables. Les pesticides chimiques sont subdivisés en plusieurs groupes organochlorés, organophosphorés, carbamates et pyrethroïdes. (Yadav et Devi 2017).

1.3.5 Selon la toxicité

Selon le système général harmonisé (SGH) la différenciation, la typologie et l'étiquetage des produits phytosanitaires, qui a été adopté par le Conseil économique et social (CES) des Nations Unies en juillet 2003, la classification d'un produit chimique toxique devrait toujours être fondée sur les degrés de toxicité comme aiguë du mélange c.-à-d. de la préparation commerciale (PC) (Canada, 2004). Si l'on se fie au document de l'AlliA sur les directives d'homologation qui stipule que les six études de toxicité aiguë avec la préparation commerciale sont requises à des fins d'homologation d'un produit (Canada, 2005f),

Le tableau 01 illustre les différentes catégories de toxicités qui est inscrite sur l'étiquette du produit

Tableau 01 Catégories de toxicité inscrites sur l'étiquette du produit (U.S. EPA, 2007)

	I	II	III	IV
DL ₅₀ orale	≤ 50 mg/kg	De 50 à 500 mg/kg	De 500 à 5000 mg/kg	> 5000 mg/kg
CL ₅₀ inhalation	≤ 0,2 mg/litre	De 0,2 à 2 mg/litre	De 2,0 à 20 mg/litre	>20 mg/litre
CL ₅₀ cutanée	≤ 200 mg/kg.	De 200 à 2000 mg/kg	De 2 000 à 20 000 mg/kg	>20 000 mg/kg
Irritation primaire de l'œil	Corrosif ; opacité cornéenne non réversible dans un délai de 7 jours.	Opacité cornéenne réversible dans un délai de 7 jours. Irritation sévère persistante pendant 7 jours.	Aucune opacité cornéenne. Irritation réversible dans un délai de 7 jours	Pas d'irritation
Irritation primaire de la peau	Corrosif	Irritation sévère à 72 heures	Irritation modérée à 72 heures	Irritation légère à modérée à 72 heures

1.4 Effets des pesticides

1.4.1 Effets des pesticides sur la sante

Bien que les produits phytosanitaires soient utilisés à protéger les cultures agricoles contre tous les ennemis ou les dangers tels que les insectes, les mauvaises herbes, les champignons et les autres parasites. et à augmente le rendement ils sont également utilisés

Pour protéger la santé des agriculteurs contre les vecteurs de maladies tropicales, tels que les moustiques.

Les molécules actives des produits toxiques en fonction de leurs effets potentiels sur l'organisme peuvent être divisés en plusieurs classes selon les maladies ou bien les anomalies- à savoir les cancérigènes (provoquant le cancer), neurotoxiques (provoquant des lésions cérébrales) ou tératogènes (provoquant des dommages au fœtus). Cette méthode de distinction appelé identification des dangers, est la première étape de l'évaluation des risques. Un exemple de déterminations des dangers est la qualification des substances en fonction de leur maladie pour l'homme effectuée par le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC), l'agence spécialisée dans le cancer de l'Organisation mondiale de la santé (OMS).

Une même molécule active peut avoir des effets différents à des doses différentes, selon la quantité à laquelle un individu est exposé. Cela peut également dépendre de la voie par laquelle pénètre ce produit dans l'organisme, par exemple par ingestion, inhalation ou injection (OMS, 2015).

1.5 Les façons d'agir des produits phytosanitaires

Chaque type des produits phytosanitaire organique, inorganique, herbicides, insecticides, fongicides . . . possède des manières d'agir sur l'organisme cible le **Tableau 02** montre les différents mécanismes d'action des matières actives

Tableau 02 : mécanisme d'action des produits phytosanitaire selon les cibles.

Selon la cible visée	Insecticides	Action sur le système nerveux <i>Sur les synapses et les Neuromédiateurs</i> <i>Sur la transmission axonale</i>	Action sur la cuticule <i>Inhibition de la chitine</i>
		Action sur la respiration <i>Inhibition du transport des électrons dans les mitochondries</i> <i>Inhibition de la phosphorylation oxydative</i>	Perturbateurs de mue <i>Action sur l'ecdysone</i> <i>Action sur l'homme juvénile</i>

	Herbicides	Inhibition de la photosynthèse <i>Inhibition → du PS I et PS II</i>	Inhibiteurs de la synthèse des caroténoïdes
		Inhibition de la synthèse des lipides <i>Inhibition de l'enzyme Accase, des élongeases et des enzymes de cyclisation du GGPP</i>	Inhibiteurs de la synthèse des chlorophyles <i>Inhibition de la PDS et de la 4-HPPD</i>
	Fongicides	Action sur les processus respiratoires <i>Inhibition des complexes II et III</i> <i>Phosphorylation oxydative</i> <i>Inhibition de la germination</i>	Action sur les biosynthèses <i>Biosynthèse des stérols</i> <i>Biosynthèse de l'ARN et de l'ADN</i> <i>Biosynthèse des mélanines</i>
		Action sur les microtubules <i>Combinaison avec la tubuline</i>	Autres modes d'action <i>Action sur les membranes et la croissance</i> <i>Inhibition de la germination</i> <i>Modification de la perméabilité cellulaire</i> <i>Inhibition de l'élongation des tubes germinatifs</i>

1.6 Réglementation et normes

La littérature scientifique a montré que les résidus de pesticides et HAP peuvent affecter la santé humaine. Les pesticides provoquent une toxicité neurologique aigue, un dysfonctionnement des systèmes : immunitaire, de reproduction et endocrinien. L'exposition

aux pesticides peut être la cause de développement de cancer. Les HAP sont mutagènes et carcinogènes (Shabad, 1973). Ainsi la prise de conscience croissante du public concernant l'utilisation des pesticides et la réglementation dans les années 1970 et 1980 ont donné lieu à l'interdiction de nombreux pesticides traditionnels tels que le DDT et la plupart des organochlorés. Ceci a conduit à la mise au point et l'homologation d'une nouvelle génération moins persistante telle que les organophosphorés (**Andreu et Picó, 2012**).

La plus part des organisations de santé et de protection de l'environnement, tels que le Centre international de recherche sur le cancer et l'Agence de Protection Environnementale ont classé presque tous les POC comme potentiellement cancérigènes pour l'homme (2B) et les PCB comme cancérigène probable (2A) pour l'homme (IARC, 1991; USEPA, 1996 ; Çok *et al.*, 2012). Selon ces mêmes organisations, plusieurs HAP sont mutagènes, cancérigènes et ils ont des propriétés de perturbation endocrinienne (IARC, 1983; USEPA, 1984; Çok *et al.*, 2012).

La Convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POP), qui est entrée en vigueur en 2004, exige l'élimination ou la réduction des rejets dans l'environnement de plusieurs pesticides organochlorés, à savoir l'aldrine, le chlordane, DDT, dieldrine, endrine, heptachlore, hexachlorobenzène, mirex, toxaphène, le chlordécone, l'hexachlorocyclohexane, le lindane et le pentachlorobenzène. Certains de ces pesticides, comme le DDT, sont encore permis pour certaines applications et sont donc encore en mesure de contaminer l'environnement.

Plusieurs normes ont été élaborées par les centres de recherches en environnement. Parmi celles-ci, les normes américaines NOAA (Administration Océanique et Atmosphérique Nationale) en déterminant le niveau du seuil d'effet appelé TEL (threshold effects level), le niveau d'effet probable PEL (Probable effect level) et d'autres normes dans le sédiment marin et d'eau douce, dans l'eau et le sol pour les HAP, pesticides et autres polluants (NOAA, 1999).

Tableau 03 montre les Seuils des 'effets TEL (threshold effects level) de quelques HAP et Pesticides selon les normes américaines déterminées par l'Administration Océanique et Atmosphérique Nationale (NOAA). (NOAA, 1999)

Tableau 03. Les Seuils des effets TEL (threshold effects level) des HAP et Pesticides

TEL	Sédiment marin (ng.g ⁻¹ ms)	Sédiment d'eau douce (ng.g ⁻¹ ms)
HAP:		
Acenaphthène	6,71	
Acenaphthylène	5,87	
Anthracène	46,85	
Benzo[a]pyrène	88,1	31,9
Benz[a]anthracène	74,83	31,7
Chrysène	107,77	57,1
Dibenz[a,h]anthracene	6,22	
Fluoranthène	112,82	111
Fluorène		21,17
Naphtalène	34,57	
Phénanthrène	86,68	41,9
Pyrène	152,66	53
Pesticides:		
Chlordane	2,26	4,5
p,p DDD	1,22	3,54
p,p DDE	2,07	1,42
p,p DDT	1,19	
DDT total	3,89	6,98
Dieldrin	0,715	2,85
Endrin		2,67
Lindane	0,32	0,94

1.7 La répartition et la dispersion des pesticides dans l'environnement

Différents mécanismes physiques, chimiques et biologiques ont un impact sur le développement et la dynamique des pesticides dans le sol. La dégradation, le transport ou la persistance des pesticides dans l'environnement varient en fonction de leurs propriétés intrinsèques et des conditions du sol. Les processus clés qui régissent leur avenir sont illustrés sur la **Figure 05** qui montre le devenir des produits chimique dans l'environnement (**Bailey & White, 1964**).



Figure 05 les devenir des produits chimiques dans l'environnement (Bailey & White, 1964).

1.7.1 Matrice de sol

1.7.1.1 L'adsorption/désorption

On peut définir l'adsorption de manière générale comme étant : « un mécanisme d'attraction ou de répulsion entre une molécule en phase liquide ou gazeuse et la surface d'un solide ». « L'attraction ou la répulsion résulte des interactions entre le champ de force de la surface de l'adsorbant et la molécule ou l'ion adsorbé » (Bailey & White, 1964).

L'adsorption/désorption est un processus en constante évolution au fil du temps. Selon (Von Oepen et al. 1991, Mamy & Barriuso 2007), le temps requis pour parvenir à un équilibre entre la phase liquide et solide peut varier de l'heure à la journée, voire au-delà. Deux étapes se distinguent dans l'évolution de la cinétique de sorption, selon (Pignatello & Xing, 1996) : une première qui est considérée comme rapide et une deuxième qui est plus lente. Le processus rapide implique l'adsorption des substances à la surface des agrégats de sol facilement accessibles. On peut définir la seconde comme une migration des solutés à l'intérieur de l'agrégat par diffusion dans les nanopores.

1.7.1.2 Distribution entre les différentes phases du sol

Les molécules chimiques actives se répartissent dans le sol sous 3 formes : aqueuse, gazeuse, ou particulaire. Sous forme liquide ou gazeuse, les produits phytosanitaires sont caractérisés par leur mobilité et sont soumis à des processus de déplacement. Sous forme particulaire, ils peuvent séjourner très longtemps dans le sol. **Spencer et Cliath (1969)** ont développé une technique permettant de quantifier la pression de vapeur des molécules volatiles organiques directement dans la matrice de sol. Cette méthode rend possible l'évaluation directe des impacts sur le sol et des facteurs environnementaux sur la distribution du produit phytopharmaceutique entre les constituants du sol. Les résultats indiqués par l'émission de la pression de gaz des pesticides est principalement dépendante de trois éléments essentiels :

La concentration du composé et la température du sol

La quantité de l'eau présente dans le sol

Le type de sol (teneur en matière organique et teneur en argile)

1.7.1.3 Mécanismes de dispersion à la surface du sol

Les produits chimiques après leur utilisation se retrouvent à la surface du sol. Malgré la transformation progressive des molécules simples et leur fixation sur les particules de sol, une portion très importante reste libre dans les eaux de ruissellement bien après leur épandage. Les produits phytosanitaires appliqués sur la surface de sol sont soit entraînés par l'eau de filtration ou bien les cours d'eau de ruissellement érosif, soit dissous dans l'eau, soit fixés sur les particules du sol.

Les eaux de ruissellement génèrent lorsque les précipitations dépassent la capacité de rétention par la surface du sol. Lors des phénomènes pluvieux, les produits toxiques, entraînés par ruissellement en surface, se dispersent dans les rigoles ou ravins provoquant la pollution des eaux de surface. La proportion de pesticides en solution dans les eaux de ruissellement varie entre 0,5 et 20 % des quantités appliquées (**Lecomte et al, 2001**).

1.7.1.4 Transformation des produits actifs dans le sol

Les pesticides peuvent être dégradés ou transformés en des formes très simples par deux voies : biologique et chimique.

1.7.1.4.1 Transformation biologique

La communauté microbienne du sol est capable de transformer et de métaboliser les polluants les pesticides particulièrement les formes organiques. Mais, ce métabolisme partiel

peut donner des produits ou des métabolites plus toxiques et persistants que la forme minérale. Les microorganismes du sol se caractérisent par une particularité d'adaptabilité aux changements des conditions environnementales, à savoir l'application de pesticides (Ekefan & Eche, 2013).

1.7.1.4.2 Transformation chimique

Les principales transformations chimiques qui réagissant avec les produits phytosanitaire dans le sol, sont des réaction d'hydrolyses, d'oxydoréductions ou des réactions de substitutions nucléophiles par des molécules actives présentes sur la matière organique (Scheunert et al., 1993 in Scheyer, 2004).

1.7.2 Matrice de l'atmosphère

Une fois les molécules présentes dans l'air, les pesticides peuvent être disperser, ou transformer sous plusieurs facteurs comme (lumière, réactions chimiques)

1.7.2.1 Le Transport

On observe après chaque utilisation des pesticides des phénomènes de transport dans l'air des pesticides épandus depuis les zones agricoles vers des zones éloignées, comme les centres urbains où se concentre la population. Les pesticides organochlorés par exemple sont sujets à un long transport atmosphérique, affectant ainsi les zones éloignées du point initial de la libération (Becker et al., 2012)

1.7.2.2 La photodégradation

La photodégradation englobe les processus de photolyse et de photo transformation. En phase aqueuse dans les premiers millimètres superficiels de sol ou à la surface des végétaux, les pesticides peuvent être dégradés sous l'effet de la lumière. La photolyse peut-être directe ou indirecte selon que c'est l'énergie absorbée qui entraîne une transformation directe de la molécule ou l'énergie absorbée par les constituants du milieu (eau, sol). La photodégradation se produit dans l'eau mais existe également en phase adsorbée à la surface des végétaux ou du sol (Baran & Barras, 2008).

1.7.3 Matrice de l'eau

Le comportement suivi par les pesticides dans la matrice liquide est complexe et dépend de plusieurs facteurs. Les propriétés physicochimique des molécules (soluble ou non soluble dans l'eau), Leur persistance et leur impact varient avec la variation des conditions des milieux. Les directives pour l'application des pesticides en agricoles durables jouent un

rôle important pour éviter la contamination des eaux par les produits phytosanitaires. (Barceló, 1997).

1.7.3.1 Photodégradation

Les pesticides exposés à lumières peuvent se dégrader ou se fragmenter en petites particules particulièrement ceux exposés aux rayons UV

1.7.3.2 Transformations chimiques

Les pesticides peuvent réagir avec d'autres composés existant dans l'eau (ions, matières organiques) et se dégrader en produits plus fins, parfois moins ou plus toxiques que la molécule initiale. (Barceló, D. 1997).

1.7.3.3 Transformations biologiques

Les pesticides présents dans l'eau sont principalement dégradés par l'activité des microorganismes. Plus l'activité microbienne est importante, plus la dégradation est rapide. (Barceló, D. 1997).

1.7.3.4 Adsorption sur les matières en suspension

Certains types des produits phytosanitaires s'adsorbent sur les particules solides et restent en suspension dans l'eau ou bien se précipitent dans les sédiments. Cela influence leur biodisponibilité s'il est facilement détachables sur les particules (Barceló, D. 1997).

CHAPITRE II

POLLUTION DU SOL

2.1 Définition de sol

Le sol est la partie supérieure de la croûte terrestre, constituée de minéraux, de matière organique, d'eau, d'air et de végétation. Il constitue un sol propice à la croissance des plantes, conserve et purifie l'eau, et abrite de nombreux organismes. Le sol est aussi un environnement propice à la réalisation de processus physico-chimiques et biologiques indispensables à la préservation des écosystèmes terrestres. (Mackay, 2001).

Selon (Buol et al. 2003) Le sol est un matériau biogéochimique très complexe qui forme l'interface entre la couche superficielle terrestre et l'atmosphère. Le plus souvent, il est constitué de particules minérales, de grains ou des pierres de roche et de matière organique ; les proportions relatives de ces constituants varient selon la nature de la roche mère. Le sol est également connu sous le nom de « Terre » - de la biosphères - et sa composition ainsi que ses propriétés physiques, chimiques et biologiques varient considérablement d'un endroit à l'autre en fonction des propriétés de la roche mère sous-jacente, des conditions climatiques et des micro-organismes, entre autres. La roche désintégrée fait référence aux roches qui ont été décomposées en particules au cours du temps géologique par des processus chimiques et environnementaux, notamment l'altération et l'érosion.. La Figure 06 montre les différents horizons pédologiques du sol.

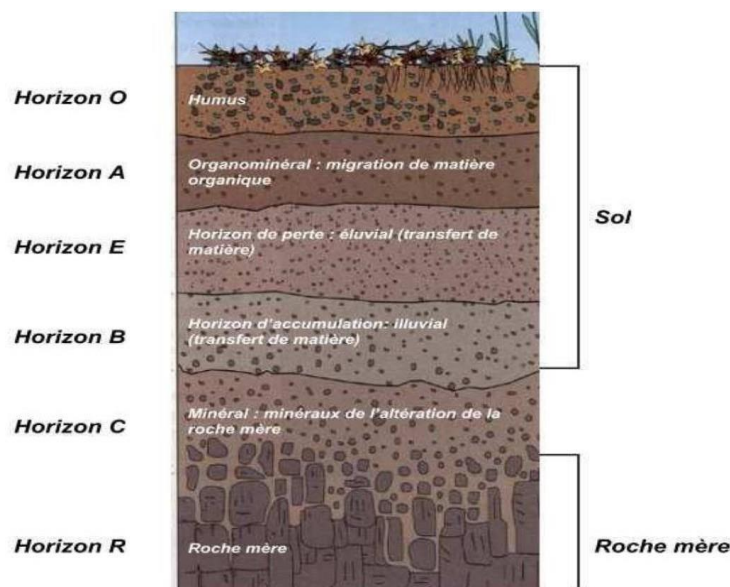


Figure 06 : Représentation des différents horizons d'un sol (Baize et Jabiol, 1995).

Les proportions des différentes fractions définissent la texture du sol et la façon dont sont assemblées ces particules élémentaires représentent la structure du sol

2.2 Les constituants du sol

Une quantité de sol est constituée principalement des plusieurs éléments-t-elle que solides, liquides ; gazeux et la fraction biologique (Buttler 1992),

2.2.1 La fraction solide

La fraction solide concerne les éléments granulométriques , minéraux et organiques : Les granules et les éléments minéraux résultent d'une façon directe de la décomposition a physique et de l'altération chimique de la roche mère du substratum ou des matériaux apportés, alluvions, colluvions et dépôt éoliens, on distingue selon le diamètre des particules trois fraction granulométriques principales qui sont : les sables (2 mm-50 um), les limons (50 um- 20 um) et les argiles (< 2 um) (Rolland, 1988).

2.2.2 La fraction gazeuse

Cette fraction correspond au vide défini par les espaces libres entre les particules solides du sol et qui ne sont pas occupés par le liquide, ni la matière organique,

l'air est composée de gazes identique à l'air de l'atmosphère comme vapeur d'eau et 'O₂, CO₂, N. Ces gazes provenant de la volatilisation et dégagement des gaz, de la décomposition des matières organiques et des apports sous forme d'engrais. Le Tableau 04. Montre les principaux constituants du sol (Rolland, 1988)

Tableau 04 : Principaux constituants du sol (Buttler, 1992)

	Constituants solides		Constituants liquides (solution du sol)	Constituants gazeux (atmosphère du sol)
	Minéraux	Organiques		
Origine	Désagrégation physique et altération biochimique des roches	Décomposition des êtres vivants	Précipitation, nappes, ruissellement	Air hors sol, matières en décomposition, respiration
Critères de classement	Taille (granulométrie) Qualité (minéralogie)	Etat (vivants, morts) Qualité chimique (originelle, transformée)	Origine (météorique, phréatique) Etat physique (potentiel hydrique) Qualité chimique	Origine (air, organismes) Qualité chimique
Catégories	Selon granulométrie - Squelette (>2mm) - Terre fine (<2mm) Selon minéralogie : -Quartz -Minéraux silicatés -Minéraux carbonatés	- Organismes vivants - Organismes morts -Matières organiques héritées : cellulose, lignine résines. - Matières organiques -Humifiées : acides fulviques et humiques, humines.	- Eau -Substances dissoutes : glucide, alcools, acides organiques et minéraux - Cation et anion	Gaz de l'air, N ₂ , O ₂ , CO ₂ - Gaz issus de la respiration et de la décomposition des organismes : CO ₂ , H ₂ , CH ₄ , NH ₄ ...

2.2.3 La fraction liquide

Correspond à la quantité d'eau existant et occupant partiellement ou complètement les espaces libres entre les particules granulométriques du sol. Elle est composée d'eau et de substances dissoutes comme les sels minéraux ou organiques solubles dans l'eau. La présence de l'eau dans le sol fertile est d'une importance fondamentale car la solution du sol rend possible les réactions chimiques entre divers constituants du sol, et la néoformations des divers molécules de sol (minérale et organique) C' est l'interface de transition de substances divers. **(Rolland 1988),**

2.3 Propriétés granulométriques des sols

Le sol est un corps poreux, constitué d'une partie solide (minérale et organique) et d'interstices dans lesquels les parties (liquides ou gazeuses) peuvent se propager ou se disperser. Les caractéristiques du sol et du sous-sol comme la porosité, perméabilité, minéralogie, microflore etc... contrôlent la dynamique et le mouvement des produits toxiques et leur déplacement. L'acidité du sol, sa teneur en matière organique, la présence d'eau, la présence des microorganismes, sont autant de facteurs importants et susceptibles d'avoir un impact sur le comportement des pesticides dans le milieu (par processus de solubilisation, adsorption, transformation, libération des gaz et bioaccumulation). Le transfert des gaz des polluants volatiles avec les gaz du sol, les eaux des nappes, l'air et/ou les végétaux fait également partie des paramètres fonctionnels du sol. Le sol est donc un système triphasique très complexe, composé d'une phase solide (granulométrique et la matière organique), d'une phase liquide et une phase gazeuse.

Les constituants minéraux ou inorganiques qui composent une proportion importante de la masse du sol sont nombreux et leur nature dépend de la nature de la roche mère dont ils proviennent par les phénomènes d'altération ou pédogenétiques;.

La fraction organique constitue essentiellement une petite proportion de l'ensemble des matières dans le sol (0,5 à 10%). Elle est formée des macro et micro-organismes vivants et de composés provenant de la dégradation et la décomposition des plantes et des 'animaux. La (Sleep 1998; Brusseau et al. 1991).

2.3.1 Granulométrie

La granulométrie ou les particules du sol est un paramètre physique qui permet de différencier les types de sol, elle est basée sur les diamètres des particules et leur répartition(graviers ;sables ;limons ;argiles,). Cette caractéristique influe directement sur le pouvoir de

rétenction d'eau, la perméabilité et l'aération du sol. La détermination de la fraction particulaire peut être réalisée de différentes méthodes. La plus fréquente est méthodes de la courbe granulométrique, qui montre la répartition des particules avec son (pourcentage) et en fonction de leur diamètre. Cette methodes granulométrique montre ainsi plusieurs informations telles que la continuité ou la discontinuité des grains; le pourcentage d'éléments fins ;Les dimensions caractéristiques, comme le diamètre moyen (diamètre médian en masse des grains) ou le diamètre D10 moyen des 10% de grains les plus fins, ou le diamètre D60 moyen des 60% de grains les plus fins ; Le coefficient d'uniformité Cu (ou coefficient d'uniformité de Hazen), qui est le rapport entre D60 et D10 ; il indique la répartition en taille des particules; Le coefficient de courbure Cc (ou de classement), qui décrit la forme de la courbe granulométrique entre D60 et D10 en prenant en compte la notion de dimention effectif. Il indique sur la variété de diamètres des particules d'un échantillon de sol ; Le module de finesse (Mf), coefficient qui caractérise la forme et la finesse des particules de sol pour cette caractérisation on utilise souvent les sables à béton. Les espaces vides entre les particules ou la porosité d'un sol dépend énormément de la distribution du diamètre des particules (ou de la taille des pores). Pour un milieu poreux formé par des sphères de même diamètre disposées de façon organisée, la porosité est égale à 0,40. Quand les grains n'ont pas la même forme ni la même taille, la porosité obtenue est plus faible. La granulométrie du sol a une incidence directet sur le pouvoir de rétenction en'eau , la perméabilité et l'aération du sol Les pores formés à la suite d'une agglomération de particules contribuent au transport des liquides et des gaz présents dans le sol (Bégin et al. 1995).

2.3.2 La perméabilité

La perméabilité à l'air ou l'eau est une importance macroscopique qui mesure la capacité du sol à la circulation de l'eau et de l'air . C'est l'un des facteurs principaux qui oriente le choix et caracterise la faisabilité d'un traitement in-situ des SSP. On distingue le coefficient perméabilité intrinsèque Kint et la conductivité hydraulique. Sous un certain seuil de perméabilité pouvant varier de 10^{-7} à 10^{-8} m.s⁻¹, la perméabilité du sol est trop faible pour pouvoir retirer par aspiration les composés organiques volatils présents dans le sol (**Lecomte 1998**).

2.3.3 Matières organiques

La présence de la matière organiques permet l'adsorption facile des pesticides se (**McEwen et Stephenson, 1979 ;Ma et Selim, 1996 ;**). La matière organique est un élément très est important dans le sol ,elle est d'origine soit végétale ou animale contenant des

nutriments végétaux essentiels. De nombreuses matières organiques peuvent se lier aux pesticides présents dans le sol. Les plus importants sont les engrais surtout organiques quelle que soit leur forme solide ou liquide, Comme l'anure, le compost de déchets urbains, la tourbe, les boues d'épuration, les acides « humiques » liquides et les tensioactifs sont employés comme additifs dans les préparations de pesticides et se retrouvent également dans l'eau d'irrigation (Iglesiasimenez et al., 1997). La matière organique sert d'adhésif pour les particules du sol et est caractérisée par sa haute capacité d'échange de cations ainsi que sa grande capacité à absorber l'eau. La quantité d'eau qu'un sol peut retenir et, dans une certaine mesure, l'adsorption des pesticides, sont influencées par la matière organique présente dans le sol.

2.3.4 La température

On considère que la température est un élément clé qui influence le taux d'hydrolyse des pesticides dans l'eau et le sol (Mansour et al., 1999). Selon Truman et al. (1998), la température idéale et le taux d'humidité du sol pour favoriser la biodégradation se situent entre 30 et 40 °C, et entre 50 et 90% de la capacité hydrique du sol. Dans les sols, le processus d'adsorption des pesticides est exothermique. La formation de liaisons hydrogène ou de liaisons ioniques génère de la chaleur.

Ainsi, lorsque la température s'accroît, la chaleur peut altérer certaines de ces liaisons et entraîner la désorption de certaines molécules de pesticides, conduisant à une concentration accrue de pesticides dans la solution du sol (**McEwen et Stephenson, 1979**). Plusieurs recherches montrent qu'une hausse de la température favorise l'élimination des pesticides du sol en entraînant une désorption et en amplifiant le niveau de décomposition chimique et microbienne.

2.3.5 Le pH du sol

Le pH du sol peut avoir un impact sur la durabilité des pesticides. Et les processus de décomposition chimique (Ex :hydrolyse, Il est aussi connu que le pH influence les processus de sorption. La décomposition chimique est aussi influencée par le pH du sol., on observe généralement que l'adsorption des pesticides est plus forte dans les sols ayant un caractère acide. Les colloïdes du sol constituent un milieu où se produit l'échange de cations portant une charge négative. Des hausses minimales de l'acidité du sol peuvent convertir les pesticides à anions chargés négativement en molécules sans charge ou même en cations, favorisant ainsi leur adsorption (**McEwen et Stephenson, 1979**).

2.4 Pollution de sol

La pollution des sols désigne la destruction de la qualité du sol en raison de la présence de substances nocives, souvent causées par les activités humaines. Il est possible que ces substances soient d'origine chimique, biologique ou radioactive. Elles ont un impact sur la fertilité des sols, la qualité de l'eau souterraine et peuvent entraîner des répercussions sérieuses sur la santé humaine et l'environnement. **(Food, A. O., 2011).**

2.5 Types de pollution de sol

Comme mentionné précédemment, la contamination du sol peut être due à des actes intentionnels ou non. Ces activités peuvent englober la propagation directe de polluants dans le sol, ainsi que les processus environnementaux complexes susceptibles d'entraîner une contamination indirecte du sol par l'eau ou les dépôts atmosphériques. **(Tarazona, 2014).** les différentes sortes de pollution des sols.

2.5.1 Pollution ponctuelle

La contamination du sol peut résulter d'un incident spécifique ou d'une succession d'incidents dans une zone spécifique, durant lesquels des substances polluantes se libèrent dans le sol. L'origine et la nature de cette pollution peuvent être facilement déterminées. On appelle ce genre de pollution la pollution ponctuelle. Les principales causes de pollution ponctuelle proviennent des actes humains. Des exemples comprennent les sites d'usines passés, la mauvaise gestion des déchets et des eaux usées, les décharges non maîtrisées, et la surexploitation de produits agricoles. Dans de nombreuses régions du monde, des activités comme la mine et la métallurgie exécutées conformément à des normes environnementales défavorables contribuent également à la pollution par les métaux lourds (Podolský et al., 2015).

2.5.2 La pollution diffuse

La pollution diffuse se réfère à une contamination qui affecte de vastes surfaces, se retrouve dans le sol et ne possède pas de source unique ou facilement repérable. La pollution diffuse se manifeste lorsque des contaminants ont été éliminés, transformés et dilués dans d'autres milieux avant d'être introduits dans le sol (FAO et ITPS, 2015). La pollution diffuse se réfère au transfert de polluants par le biais des réseaux air-sol-eau. Pour une évaluation adéquate de ce genre de pollution, il est donc nécessaire d'effectuer des analyses complexes englobant ces trois segments (Geissen et al., 2015).

2.6 Les origines de la pollution de sol

2.6.1 Origine naturelle et géogéniques

Les phénomènes naturels tels que les éruptions volcaniques ou les incendies de forêt non provoqués peuvent également être une de pollutions naturelles lorsque de nombreux éléments toxiques sont dégagés dans la biosphère. Ces matériaux dangereux comprennent des composés de type dioxine (**Deardorff, Karch et Holm, 2008**) et d'autres produits volatiles comme les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP).

les rejets volcaniques considérés comme la principale origine de plusieurs matériaux parentaux du sol (**Albanese et al., 2007**) et l'altération de la roche mère conduit à la libération des minéraux et minerais contenant de polluants généralement minéraux (**Díez et al., 2009**). Les sols et les roches sont également des origines de la pollution naturelle pour un certain élément de gaz radioactif, le radon (Rn). (Blume et al., 2016).

2.6.1.1 Origine anthropogènes

L'activité anthropogénique est la principale origine de pollution des sols par les produits chimiques de synthèse utilisés ou produits comme sous-produits des diverses activités industrielles, les déchets ménagers et municipaux, y compris les eaux usées rejetées, les produits agrochimiques-t-elle que les pesticides et les engrais et les produits dérivés du pétrole. La **Figure 07** représente les sources anthropiques. Ces produits chimiques sont introduits dans la matrice de l'environnement de manière directe ou indirecte, par exemple à partir de déversements de pétrole ou de lixiviation à partir de décharges, comme c'est le cas avec l'épandage d'engrais et de pesticides dans le sol, l'irrigation avec des eaux usées non traitées ou fertilisation par les boues d'épuration. (**Luo et al., 2009** : (**Bundschuh et al., 2012**))

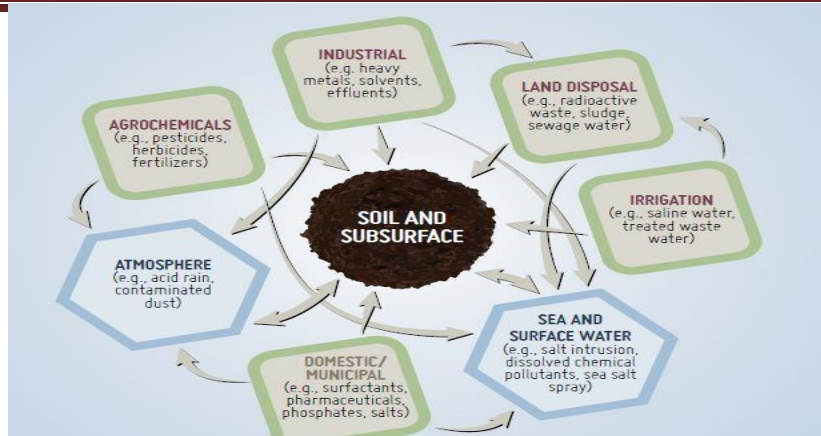


Figure 07 les principales sources anthropiques de la pollution **Dror and Berkowitz, 2012.**

2.6.1.2 Activités agricoles et élevage :

L'activité agricole joue un rôle important dans la pollution du sol par l'utilisation de divers produits comme les produits agrochimiques, tels que les engrais, le fumier animal, et les produits phytopharmaceutiques. La présence des traces de métaux provenant de l'application de ces produits agrochimiques, tels que le Cu, le Cd, le Pb et le Hg, sont considérées comme des polluants des sols car ils affectent les métabolismes des plantes et diminuent le rendement des cultures. (FAO et ITPS, 2015).

2.6.1.3 Activités industrielles

Les activités industrielles libèrent des polluants dans les trois matrices de l'environnement. Généralement les polluants gazeux et les radionucléides sont dégagés dans l'atmosphère et peuvent atteindre directement le sol par retombée atmosphérique et les pluies acides ; les anciennes terres des installations industrielles peuvent être polluées par un stockage chimique ou par rejet direct de déchets dans le sol (Alloway, 2012).

2.6.1.4 L'activité minière

L'activité minière conduit à la pollution des sols, de l'eau et l'air par libération des produits toxiques depuis l'Antiquité (FAO et ITPS, 2015). On peut citer par exemple les sols fortement pollués associés à l'exploitation minière dans le monde (Alloway, 2013). L'utilisation des métaux pour l'extraction et la séparation des minéraux a introduit des polluants dans le sol. Les installations d'extraction et de fusion libèrent de fortes quantités de métaux lourds et d'autres éléments dangereux pour l'environnement ; en persistant de longues périodes, bien après la fin des activités (Ogundele et al., 2017).

2.6.1.5 Les déchets et Les eaux usées

La croissance démographique mondiale s'accompagne toujours d'une augmentation de rejets de divers déchets. Dans les pays de tiers monde en voie de développement, la croissance

démographique rapide et la production importante de déchets et leur mal gestion , engendrent une situation épineuse et dangereuse. Selon des études réalisées par la Banque mondiale **(Hoornweg et Bhada-Tata, 2012)**, la quantité des déchets urbaine produite par les villes à échelle mondiale était estimée à 1,3 milliard de tonnes par an en 2012, variant de 0,45 kg par personne et par jour en Afrique subsaharienne marquée par une partie moins élevée de 2,2 kg par habitant et par an dans les pays de l'Organisation de coopération et de développement économiques (OCDE). Les prévisions pour l'avenir sont toutefois inquiétantes quant à ce problème de déchets, car la production de déchets devrait atteindre 2,2 milliards de tonnes d'ici 2025.

2.6.1.6 Secteur militaire et les débris des guerres

Les bases militaires en particulier les endroits de stockage où les guerres et les explosion étaient de portée locale à impact direct sur les sols. Cependant, les guerres modernes font appel à des armes de destruction non dégradables et à des produits chimiques très toxiques qui peuvent persister dans les terrains de guerre pendant des siècles après la fin du conflit **(FAO et ITPS, 2015)**. La nature des sols peut être considérablement modifiée par les activités militaires, en temps de guerre comme en temps de paix, en raison d'activités militaires telles que des installations de tir d'essai. La régénération totale et parfois même partielle de ces sols peut prendre de nombreuses années, voire des siècles dans certains cas **(Certini, Scalenghe et Woods, 2013)**.

2.6.1.7 Urbanisation, les grandes infrastructures et le transport

L'activité combinée d'urbanisation ; les grandes installations et le transport, constituent une source principale de pollution des sols, par ces émissions directes de divers polluants par la combustion interne qui atteignent les sols d'une façon directe ou indirecte par le biais des dépôts atmosphériques et des déversements d'essence, mais aussi en raison des activités et des changements qui en découlent dans leur ensemble **(Mirsal, 2008)**.

2.7 Transformation et dégradation des produits phytosanitaires dans le sol

2.7.1 Décomposition et dégradation physique

Le phénomène naturel non biologique de dégradation physique des pesticides est caractérisé par la fragmentation ou la transformation des pesticides en molécules plus petites ou en formes moins actives dans l'environnement. À la différence des dégradations biologiques et chimiques, la dégradation physique est principalement due à des éléments externes tels que la lumière solaire, la température et les mécanismes mécaniques.

2.7.2 Les mécanismes physiques fondamentaux de dégradation des pesticides

2.7.2.1 La photodégradation

La photodégradation c'est la décomposition des produits par l'intermédiaire des actions photolimineuses principalement les ultraviolets (**UV**). Qui induisent des ruptures de liaisons chimiques dans les molécules, ce qui provoque leur fragmentation ou modification en sous-produits. (**Katagi, T. 2008**).

2.7.2.2 Lessivage et érosion hydrique

Les molécules actives peuvent être déplacées ou mobilisées dans la matrice du sol par le biais de l'eau de pluie ou de ruissellement. Ce déplacement se fait verticalement dans le sol en les transportant vers les nappes sous terraines. (**Gavrilescu, 2005**).

2.7.2.3 Décomposition biologique

La dégradation microbienne est la méthode la plus répandue de conversion ou de transformation des pesticides dans le sol. Des micro-organismes comme *Pseudomonas*, *Bacillus* et *Arthrobacter* ainsi que les champignons tels qu'*Aspergillus* et *Penicillium* dégradent les produits phytosanitaires grâce à leurs enzymes synthétisés par eux-mêmes.

CHAPITRE III

MÉTHODES D'EXTRACTION DES

PESTICIDES

3 Les procédures d'analyse des résidus des pesticides dans les matrices de l'environnement

Il existe plusieurs groupes chimiques distincts qui possèdent des propriétés particulièrement marquantes, telles que la polarité et la volatilité. Il est nécessaire de les déterminer dans diverses matrices de composition. Comme anticipé, il n'y a pas de technique universelle applicable à tous les pesticides et à toutes les matrices d'échantillons biologiques. Jusqu'à présent, diverses techniques ont été créées pour détecter les pesticides, qui reposent sur des procédés de détection traditionnels ou sophistiqués.

Le plus souvent, l'étude des pesticides nécessite diverses phases préalables à la détection de l'analyse, comme la préparation d'échantillons, le retrait et la conservation des échantillons, en plus de leur extraction et/ou purification des échantillons.

Traditionnellement, on procède à la séparation et à la détection des pesticides en utilisant des techniques analytiques comme la chromatographie gazeuse (GC) et la chromatographie liquide haute performance (HPLC), combinées à différents détecteurs. Pour une identification précise et une quantification exacte des résultats, il est nécessaire de traiter les informations provenant de cette instrumentation. Les méthodes d'analyse se transforment en permanence pour relever le défi de la mise au point de méthodes multi résidus dans diverses données environnementales. Cela implique une automatisation renforcée, une performance et une sensibilité accrues, tout en utilisant des volumes d'échantillon réduits et des coûts réduits.

3.1 Techniques de prélèvement et conservation des échantillons

La collecte abondante, qui est la première étape cruciale de l'analyse environnementale, est une des étapes cruciales pour la préservation des échantillons. Quant à la collecte d'échantillons, il est essentiel que le processus d'échantillonnage soit bien organisé de façon à assurer une récolte d'échantillons fiables et représentatifs. Ceci aide à obtenir des informations ou des connaissances environnementales fiables en lien avec le site d'échantillonnage. Dans ce contexte, il est essentiel de recueillir un nombre adéquat d'échantillons et une quantité suffisante pour produire des estimations exactes de la réelle teneur en pesticides dans la zone à étudier (Ni et al., 2011).

Le programme d'échantillonnage doit inclure des tests de prélèvement sur le terrain, des répliques d'échantillons, des vérifications de qualité et un protocole d'apprentissage pour les équipements et matériels employés dans la collecte des échantillons. Il est nécessaire de nettoyer le matériel d'échantillonnage avec de l'eau tiède, du détergent et parfois par des solvants, puis de le rincer successivement à l'eau propre et avec un solvant organique (comme

l'éthanol ou l'acétone). N'importe quel type de matrice contient des échantillons, qu'ils soient ponctuels ou composites.

3.1.1 Les échantillons ponctuels

Les échantillons ponctuels sont prélevés dans un lieu et à un moment déterminé.

3.1.2 Les échantillons composites

Alors que les échantillons composites se composent de plusieurs prélèvements occasionnels effectués dans divers lieux d'une zone (comme ceux du sol) ou dans un endroit fréquemment sur une période déterminée (comme ceux de l'eau). Même si les échantillons ponctuels ne peuvent pas servir de référence pour juger la qualité générale de l'eau, ils peuvent servir à collecter des informations initiales pour déterminer si une contamination par des pesticides est appropriée dans la zone.

Généralement, l'échantillonnage instantané est utilisé dans les matrices où il est prévu que le changement de concentration de l'analyte analysé soit minime (comme le sol ou les sédiments). Quand le degré de dégradation de l'analyte dans la matrice est extrêmement important, la DCE préconise la collecte des eaux **(CE, 2000)**. En ce qui concerne les eaux de surface, le prélèvement d'un instantané est souvent effectué manuellement, cependant, des dispositifs d'échantillonneur automatisés peuvent être configurés pour prélever régulièrement des instantanés à un moment précis. Néanmoins, on recourt davantage aux échantillons automatisés pour recueillir des échantillons composés de composants variés en fonction du débit ou du temps. Pour la collecte de sédiments, on utilise souvent des échantillonneurs immédiats tels que le Van Veen en raison de leur facilité d'utilisation **(Galanopoulou et al, 2005 ; Köck-hulmeyer et al., 2013)**.

3.2 Traitement et conservation des échantillons

3.2.1 Les échantillons liquides

Les molécules de pesticides dans les échantillons aqueux sont généralement présents à l'état de faible quantité, Ainsi, il est fréquent de réaliser une étape de prétraitement des échantillons afin de préconcentrer les analytes à des niveaux qui dépassent la limite de détection (LOD) de l'instrumentation analytique, d'isoler les analytes de la matrice initiale et de retirer les interférences indésirables pour optimiser la sélectivité du processus analytique **(Liu et al., 2018)**

L'étude des pesticides dans des échantillons aqueux nécessite habituellement une phase de filtration pour retirer les particules suspendues. Jusqu'à présent, diverses substances filtrantes ont été employées pour réduire les pertes liées à la détection des pesticides dans les

échantillons d'eau : l'acétate de cellulose (**Catalá-Icardo et al., 2014**), le nitrate de cellulose (**Herrero-Hernandez et al., 2013**), le nylon (**Gimeno et al., 2001 ; Hildebrandt et al., 2008**), ou tout simplement la microfibre de verre (**Orlikowska et al., 2015**). Toutefois, malgré son statut de méthode prédominante pour éliminer les particules en suspension, la filtration comporte quelques difficultés. En particulier, il peut survenir un colmatage du filtre et/ou une adsorption d'analytes sur celui-ci et la strate de particules qui s'accumule sur celui-ci (**Ademollo et al., 2012**). par ailleurs, le processus de filtration requiert une quantité significative d'échantillon pour obtenir une quantité adéquate à examiner. Cela accroît le danger de libération des composants du filtre susceptibles de perturber par la suite l'analyse.

3.2.2 Les échantillons solides

En ce qui concerne le prétraitement des échantillons solides, la préparation des échantillons implique habituellement une étape de pré-séchage, où l'échantillon peut être séché à l'air à température ambiante (**Zhao et al, 2013**) ou lyophilisé (**Masiá et al., 2015b**), puis homogénéiser les échantillons.

Pour les sédiments, étant donné qu'il s'agit d'un mélange non homogène de particules de tailles différentes, il est primordial de respecter l'homogénéité de l'échantillon en éliminant manuellement les pierres et autres solides indésirables comme les débris ou en utilisant des concasseurs puis des tamis à pores à l'échelle du μm . Dans la recherche menée par (**Masiá et al., 2015b**), les échantillons de sédiments ont été lyophilisés à une température de $-65\text{ }^{\circ}\text{C}$ et avec un vide de 1 à 4 mT pendant 48 heures, puis sont tamisés afin de collecter la fraction inférieure à 125 μm . D'après d'autres recherches (**Moreno-González et León, 2017**), les sédiments ont été purifiés à l'aide de tamis à mailles plus fines, où la fraction $< 63\text{ }\mu\text{m}$ a été collectée pour l'analyse chimique. Le mélange peut être effectué manuellement à l'aide d'outils de laboratoire classiques (vortex, sonication) ou à l'aide d'outils typiques de la cuisine à domicile.

En ce qui concerne les biotes, la lyophilisation est couramment employée afin de retirer l'eau et de mesurer les concentrations en poids sec des contaminants. Une fois la lyophilisation terminée, les échantillons sont habituellement broyés afin de rendre la matrice homogène en vue de l'analyse. L'homogénéisation est une étape cruciale en raison de la possibilité d'accumulation sélective de pesticides dans certains tissus. Lorsqu'on étudie l'ensemble du corps de l'espèce, incluant divers organes et parties de tissus (muscle, filet, branchies, foie, intestin), l'homogénéisation garantit une distribution homogène des pesticides dans l'échantillon (**Álvarez-Ruiz et Picó, 2020**). Il est possible d'accomplir cela en utilisant

des mélangeurs de laboratoire en acier inoxydable (**Ernst et al., 2018**) ou des robots de cuisine traditionnels (**Baduel et al., 2015 ; Colazzo et al., 2019**).

Selon (**Colazzo et al. 2019**) ont utilisé un coupe-cuisine en acier inoxydable pour hacher et homogénéiser des échantillons de tissu musculaire de poisson (filet). En revanche, (**Darko et al., 2008**) ont utilisé le tissu musculaire du poisson et l'ont broyé dans un mixeur Waring afin d'obtenir un composite homogène.

3.3 Méthodes d'extraction et d'analyses des résidus des pesticides

Les technique d'extraction des résidus des pesticides nécessite l'application des solvants spécifiques ou bien approprié (polaire ou apolaire selon la molécule recherchée) et une méthode de séparation adaptée (extraction par l'application des solvants organiques, extraction liquide/liquide, extraction super critique, extraction par ultrasonique, extraction au soxhlet, extraction "ASE : Accelerated Solvent Extraction", etc.). les méthodes d'extraction doit être aussi spécifique que possible pour permettre la séparation le plus spécialement possible les résidus des pesticides très sensibles sans altéré leur structure. Il existe plusieurs type de solvants sous la forme simples comme l'hexane, le dichlorométhane ou des composee binaires de solvants non polaires et polaires (par exemple hexane + acétone) sont applique pour separee les residues des produit phytosanitaire organochlorés la matrice solide de sol, d'eau, de sédiment, d'aliments végétaux (**Hatrik et Tekel', 1996 ; Kishimba et al., 2004**). Voici les méthodes d'extraction principale utilisées pour les deux matrices.

3.3.1 Extraction à partir de la matrice de sol

Une complexité importante est observée dans la fraction solide comme les particules suspendues, les sédiments, le sol et les boues. Effectivement, en présence d'une diversité de particule organique et inorganique, les relations au sein de la matrice de sol se montrent un complexe. De multiples interactions chimiques et physiques peuvent survenir entre les analytes d'intérêt et la matrice, rendant ainsi l'extraction plus compliquée.

Pour extraire les molécules actives à partir des matrices solides, plusieurs techniques sont disponibles, selon (**Esteve-Turrillas et al. 2004**) L'extraction par Soxhlet est considéré comme l'une des méthodes d'extraction de base pour juger des procédées traditionnelle fondees sur d'autres principes. Il y a l'extraction assistée par micro-ondes (MAE) d'après (**Castiglioni et al., 2006**), d'autre technique l'extraction assistée par ultrasons (UAE) (**Hu et al., 2010**), ou l'extraction par liquide pressurisé (PLE) encore appelée extraction accélérée par solvant (ASE).

3.3.2 Extraction à partir de la matrice de l'eau

Concernant la phase liquide selon (Wells, 1986 ; Fritz and Macka, 2000). Dans l'analyse à de l'état trace des analytes d'intérêt sur matrices de l'eau, la phase cruciale consiste à extraire, à concentrer les composés organiques qui se manifestent et à séparer les interférents présents dans la matrice. On peut utiliser diverses méthodes qui associent fréquemment les étapes de nettoyage et d'enrichissement. Une des techniques couramment employées pour extraire l'analyte visé consiste à procéder au nettoyage et à la quantification en utilisant une technique d'extraction en phase solide (SPE-Extraction en phase solide). L'avantage de cette méthode est sa rapidité, son efficacité financière et son automatisation.

3.4 Méthodes d'analyses des résidus des pesticides

Des techniques anciennes utilisées pour le dosage des résidus des pesticides-telle que la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide haute performance associées à différents détecteurs. Mais cette dernière, elle présente certains inconvénients tels que la nécessité de procédure comme le prétraitement pour les résidus des pesticides moyennement volatils et thermolabiles (Coly, A., & Aaron, J. J. 1998). Il existe aussi d'autres techniques plus développées que ces deux pour la détection à des faibles concentrations de résidus présents dans les différentes matrices à savoir : la spectrofluorimétrie, la RMN, l'infrarouge, la méthode de dosage d'immunoabsorption par enzyme liée dite ELISA.

3.4.1 Méthodes chromatographiques

Les techniques les plus couramment employées, notamment la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie liquide à haute performance (CLHP), permettent de détecter les traces de pesticides (ACP, FPD, CYP) dans diverses matrices telles que les sols, les eaux, les légumes et les fruits en utilisant plusieurs détecteurs. La CPG est la méthode la plus couramment employée en raison de sa performance supérieure pour les molécules volatilisables et thermostables, ainsi que de sa compatibilité avec divers détecteurs. Cette technique permet d'analyser environ 60 % des résidus de pesticides.

3.4.1.1 Chromatographie en phase gazeuse

La technique de chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) parmi les méthodes de détermination la plus largement utilisée au cours de la dernière décennie pour divers types de matrices environnementales, agricoles et alimentaires (Barr, D. *et al.*, 2002). (Uddin, R. *et al.*, 2011).. La GC-MS permet aussi une qualification sensible et sélective des analytes. L'optimisation des limites de détection (LOD)

et de quantification (LOQ) des instruments et du temps d'analyse a été étudiée en utilisant des méthodes d'extraction et séparation au même temps, de sources d'ionisation et d'analyseurs pour la détermination des pesticides.

3.4.1.2 Chromatographie liquide

Dans certaines conditions, une technique alternative à la GC-MS est la chromatographie en phase liquide par spectrométrie de masse (LC-MS) qui est rapide et efficace (**Alder, L.*et al.*, 2006, Sharma, D.*et al.*, 2010**).

La chromatographie liquide multi-résidus couplée avec la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) a été utilisée pour la détection, la confirmation et la quantification de six pesticides néonicotinoïdes (dinotefuran, thiamethoxam, clothianidine, imidaclopride, acétamipride et thiaclopride) dans des échantillons agricoles (châtaigne, échalote, gingembre et thé). La méthode a montré une excellente linéarité ($R^2 \geq 0,999$) et précision (écart type relatif, $DSR \leq 8,6\%$) pour tous les composés. Et des limites de quantification (LQ) variant de 0,01 mg kg⁻¹ à 0,02 mg kg⁻¹ pour la châtaigne, l'échalote et les échantillons de gingembre, thé respectivement. Les pourcentages moyens de récupérations, mesurés à trois niveaux de concentration, étaient compris entre 82,1 et 108,5 %. Seuls l'imidaclopride et l'acétamipride ont été détectés à des niveaux de concentration allant de 0,05 à 3,6 mg kg⁻¹ (**Xie, W.*et al.*, 2011**).

Une autre technique le micro-extraction liquide-liquide assistée par air (AALLME) a été récemment signalée pour certains pesticides thiazoles à partir de différents échantillons d'eaux. Dans les conditions optimales d'extraction, la méthode a montré de larges plages linéaires avec $R^2 > 0,99$ et des limites de détection et de quantification basses entre 0,53 -1,13 et 1,76-3,77 ng mL⁻¹ respectivement. Avec des taux de récupération allant 100 à 113 % (**Farajzadeh, M. A., et Khoshmaram, L. 2013**).

Pour la détection des composés à faible volatilité dans les matrices complexes, la spectrométrie de masse en tandem chromatographie liquide électro-spray-ionisation (LC-ESI-MS/MS) a servi pour l'analyse de ces types de composés. Et les résultats avaient montré une récupération moyenne de sept insecticides néonicotinoïdes (dinotefuran, nitenpyram, thiamethoxam, imidaclopride, clothianidine, acétamipride, et thiaclopride) variant de 66,3 à 108,0 % à partir d'échantillons de thé dopés à 0,01-0,5 mg kg⁻¹. Les écarts-types relatifs étaient inférieurs à 16 % pour tous les tests de récupération. Des limites de quantification comprises entre 0,01 et 0,05 mg kg⁻¹ ont été obtenues (**Jiao, W.*et al.*, 2016**).

La chromatographie liquide à haute performance et la spectrométrie de masse en tandem (CLHP-MS/MS) ont été développées aussi pour la détermination simultanée de pesticides néonicotinoïdes et le fipronil dans des échantillons d'eau de mer et d'eau de rivière en utilisant l'extraction en phase solide sur disque (SPE). Dans les conditions optimales, la limite inférieure de quantification (LQ) des échantillons d'eau réels se situait entre 0,05 ng L⁻¹ et 0,50 ng L⁻¹. Des taux de récupération situés entre 58 et 109,9 %, une précision (écarts types relatifs) de 13,3%) et une linéarité (R^2) de 0,995 ont également été obtenus (**Li, X.et al., 2019**).

Étant donné que des néonicotinoïdes ont été fréquemment détectés dans le pollen, les légumes et les fruits, l'exposition de l'homme a suscité une inquiétude croissante. Pour la quantification simultanée de neuf composés néonicotinoïdes y compris l'ACP dans l'urine, a été développée la méthode chromatographie liquide à ultra-haute performance avec dilution isotopique couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UPLC-MS/MS). Les limites de quantification étaient de 0,1 µg L⁻¹ pour l'ACP et autres, et de 0,2 µg L⁻¹ pour le thiamethoxam, l'imidaclopride, le clothianidine et le thiaclopride (**Zhang, Q.et al., 2018**).

3.4.2 Méthodes spectroscopiques et autres

Malgré la haute sensibilité de la méthode chromatographique et la spécificité des détecteurs combinés associée à la capacité de séparer les composantes lors de l'analyse, plusieurs chercheurs ont fait recours à d'autres méthodes d'analyse de pesticide telle que la spectroscopie pour l'analyse des pesticides (**Chen, M.et al., 2012, Moros, J.et al., 2007**).

C'est ainsi que l'influence du pH sur la persistance de quatre insecticides néonicotinoïdes (imidaclopride, thiamethoxam, acétamipride et thiaclopride) a été étudiée par spectrométrie RMN à différentes valeurs de pH (**Guzsvány, V., Csanádi, J. et Gaál, F. 2006**). De même, deux méthodologies basées sur la spectrométrie vibratoire à savoir l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et celle de la transformée de fourrier Raman (FTR) ont été développées pour la détermination de la cyromazine dans les formulations de pesticides solides (**Armenta, S.et al., 2007**).

D'autres ont utilisé des méthodes biologiques Immuno-enzymatiques spécifiques, sensibles, faciles à mettre en oeuvre et rapides. On pourra citer parmi celles basées sur la technique biologique Immuno absorbant (ELISA : Enzyme- Linked Immune assay).

Ainsi, Watanabe et al ont appliqué cette méthode à divers échantillons pour la détection des insecticides néonicotinoïdes dans les matrices alimentaires ou environnementales avec des

pourcentages de récupération et des coefficients de corrélations satisfaisantes (**Watanabe, E.et al., 2013**).

Ces mêmes auteurs ont aussi développé une méthode d'analyse sans solvant organique pour l'ACP, avec extraction à base d'eau et un test immuno-enzymatique compétitif direct (ELISA) très sensible. Et la sensibilité analytique a été démontrée par l'obtention d'une limite de détection du test ELISA respectivement de 0,16 ng/mL et 0,015 ng mL⁻¹. Avec des valeurs de récupération moyenne de l'acétamipride allant de 89 à 118% avec un écart-type relatif inférieur à 10 % (**Watanabe, E.et al., 2018**).

Le test ELISA multi-analyte a été aussi établi en utilisant huit pesticides organophosphorés et deux insecticides néonicotinoïdes. Et les taux de récupération des échantillons dopés se situaient entre 86,8 et 125,0 % respectivement pour la détection de résidus de pesticides uniques de parathion-méthyle et d'imidaclopride dans l'eau du robinet, l'eau des étangs, le raisin, le concombre et le sol (**Hua, X.et al., 2013**).

Des études sur la détermination des quantités de résidus de l'ACP dans des échantillons de fruits et légumes ont été réalisées avec l'ELISA. Les résultats ont montré une sensibilité satisfaisante ; une limite de détection 0,053 ng.g⁻¹ et une forte sélectivité pour l'ACP par rapport aux autres analogues de néonicotinoïdes avec des taux de récupération supérieurs à 95 % (**Watanabe, E.et al., 2006**).

Une méthode a été mise au point pour la détection de l'insecticide ACP, basée sur la forte interaction du groupe cyano avec les nanoparticules d'or (AuNP). Cette méthode a été appliquée avec succès pour détecter l'ACP dans les légumes. Les taux moyens de récupération trouvés variaient entre 93,1 et 102,0 % (**Xu, Q.et al., 2011**).

3.4.3 Méthodes fluorimétriques

L'acétamipride, le flupyradifurone et l'alpha-cyperméthrine étant des pesticides naturellement non fluorescents ce qui limite leur analyse par la méthode fluorimétrique directe. Cependant plusieurs auteurs se réfèrent à la méthode de fluorescence photo induite classique (méthode PIF) avant l'analyse. Cette méthode consiste à la transformation des composés peu ou non fluorescents après irradiation UV en un ou plusieurs photoproduits fluorescents. La sensibilité de cette méthode dépend de plusieurs paramètres à savoir le choix du solvant, le temps d'irradiation UV et le pH du milieu. De ce fait la méthode a été appliquée par un bon nombre de chercheurs. (**Diaw, P.,2014, Mbaye, O. ,2013**). ont déterminé avec la méthode PIF deux herbicides de la famille des phényl-urées et de l'aniline dans les eaux naturelles du Sénégal avec des limites de détection de 1 à 28 ng mL⁻¹ et 1,3 ng mL⁻¹,

respectivement. De même, Coly et Aaron ont réussi à déterminer plusieurs insecticides aromatiques dans des formulations commerciales avec des LD de l'ordre de 4,95 ng mL⁻¹ obtenues pour le diflubenzuron (DFB) dans le propanol-2, et des pourcentages de récupération compris entre 95 et 106 % **(Coly, A. et Aaron, J. J. 1994)**. Dans le but de gagner en sensibilité et en sélectivité, la méthode PIF a été combinée avec plusieurs détecteurs **(Mbaye, M. et al, 2011, Martínez Vidal J. L. et al, 2002, Bakhoun, J. P. et al, 2020)**.

Par contre, dans le cas des pesticides faiblement fluorescents, plusieurs auteurs ont fait recours à des méthodes de dérivation afin d'améliorer les performances analytiques en utilisant certains réactifs chimiques, des marqueurs fluorogéniques ou en formant des complexes avec les micelles ou les cyclodextrines (CDs) **(Bautista, A., et al, 1999, Mbaye, M. et al, 2009)**.

L'utilisation de 0,01 mol L⁻¹ de dodécylsulfate de sodium avec des pesticides néonicotinoïdes (acétamipride, clothianidine, imidaclopride, nitenpyram, thiaclopride et thiamethoxam) dans les échantillons d'eau a engendré une augmentation d'environ 30 % de la sensibilité de la méthode. Dans les conditions optimales, la méthode présentait des limites de détection comprises entre 0,03 et 0,23 µg mL⁻¹ et des pourcentages de récupération proches de 100 % **(Chen, G. H. et al., 2012)**.

DEUXIÈMES PARTIE

CHAPITRE I

DISCRIPTION DE LA ZONE D'ETUDE

1.1 Position géographique

Le territoire de la wilaya de Tiaret se trouve au nord-ouest de l'Algérie, sur les hauts plateaux, entre deux chaînes montagneuses. Il est bordé par l'Atlas Tellien au nord et par l'Atlas saharien au sud. Elle est considérée comme une zone de transition entre le Nord et le Sud du pays et est caractérisée par un étage bioclimatique semi-aride, dont les isohyètes varient entre 300 et 400 mm, et d'un hiver frais avec des températures qui peuvent atteindre jusqu'à -2 °C. Cependant, l'été de la région est chaud, et la température pouvant atteindre les 45 °C. Cette particularité donne à la végétation un caractère steppique qui est représenté par plusieurs formations, telles que les formations d'alfa (*Macrochloa Tenacissima*), et des formations végétales à base de *Legeum Spartum* (Oulbachir, 2010 ; Bouacha et al., 2018). La wilaya de Tiaret regorge d'une capacité importante en terres agricoles, évaluées à 1 610 703 ha ; le système d'élevage agropastoral est largement répandu dans cette région, et dont la superficie des terres cultivables est de 704 596 ha, dont 14 561 ha est cultivée. Ces surfaces cultivées sont dominées par les céréales, et par environ un million d'hectares en steppe et forêts, et qui supporte essentiellement un élevage dominé principalement par l'espèce ovine : environ 700 000 têtes (ANDI, 2016). La présente étude s'est déroulée au niveau des quatre zones : Chehaima, Naima, et Ain Deheb localisées au sud de la wilaya de Tiaret ainsi que la commune de Tiaret, dont les superficies des zones steppiques et sahariennes sont de l'ordre de 177 369 ha, 108714 ha, 98360 ha, respectivement (ANC, 2017) La **Figure 08** indique la localisation de la région de Tiaret.

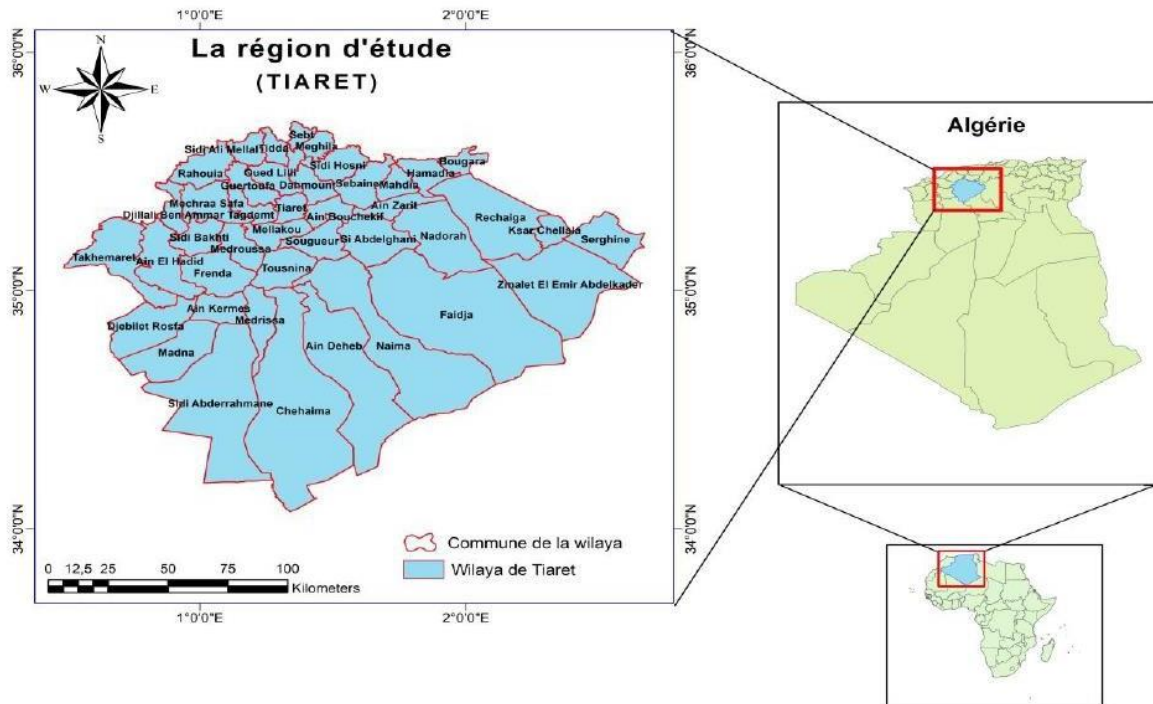


Figure 08 localisations géographiques de la wilaya de Tiaret

1.2 Facteurs climatiques

Les facteurs climatiques jouent un rôle crucial dans la dispersion des pesticides après leur application. Leur impact peut entraîner des mouvements involontaires de ces substances dans l'environnement, augmentant ainsi les risques pour les écosystèmes et la santé humaine. En outre Les facteurs climatiques jouent un rôle fondamental dans la distribution des êtres vivants (Faurie et *al.*, 1980). Ceux retenus dans le cadre du présent travail sont particulièrement : la température, la pluviométrie, l'humidité relative de l'air et les vents. Il est à rappeler que Lacoste et Salanon (1969) et Ramade (1984) considèrent que les caractères d'un climat résultent de la combinaison de composantes telles que la température, les précipitations, l'humidité relative atmosphérique et le vent.

1.2.1 Température

La température est le facteur climatique le plus important. Elle contrôle l'ensemble des phénomènes métaboliques et conditionne de ce fait la répartition de la totalité des espèces et des communautés d'êtres vivants dans la biosphère (Ramade, 2009) et aussi selon **Bedos et al. (2002)** la **Température de la volatilisation** des pesticides, c'est-à-dire leur passage de l'état liquide ou solide à l'état gazeux. Une fois dans l'atmosphère, ces composés peuvent être transportés sur de grandes distances.

Pour déterminer le climat de la région on doit prendre en considération selon (**Emberger, 1955**). La moyenne des températures minimales (Tmin), maximales (Tmax) et des températures moyennes (Tm), qui ont une signification

Les données des températures moyennes, maximales et minimales (°C) durant une période de 20 ans (2000-2019), sont représentées dans le **Tableau 05** illustrant les températures mensuelles moyennes, maximales et minimales enregistrées à la station météorologique de Ain Bouchakif Tiaret durant 20 ans depuis 2000 jusqu'en 2019, exprimées en degrés Celsius.

Tableau 05 Températures mensuelles moyennes, maximales et minimales de 2000 à 2019, exprimées en degrés Celsius

temperature	janv	février	mars	avril	mai	juin	juille	aout	septembre	octobre	novembre
T max	11,99	13,02	15,98	21,02	26,89	33,05	36,26	37,02	29,88	25,3	17,08
T min	1,12	1,49	3,06	5,99	9,9	15,22	19,02	19,23	14,12	10,02	6,09
moyenne	6,55	7,25	9,52	13,50	18,39	24,13	27,64	28,12	22	17,66	11,58

D'après les données de température enregistrés dans le tableau 05 nous constatons que le mois d'Aout s'avère le mois le plus chaud atteignant une valeur de : 28,12°C et le mois le plus froid s'avère le mois de janvier avec une température de 6,55°C.

En effet plus La température est importante plus la vitesse d'évaporation et volatilisation des pesticides est importante (**Yates, S. R., & Gan.,1998**)

1.2.2 Pluviométrie

Les principales caractéristiques climatiques des précipitations température et direction du vent de la région sont liées à l'influence de la topographie , du relief ; de l'altitude et de l'exposition. Selon DSA de Tiaret (**2019**)

Le climat est caractérisé essentiellement par une saison faiblement et parfois moyennement pluvieuse s'étalant du mois d'Octobre au mois de Mai et d'une période chaude qui s'étale du mois Mai jusqu'au mois de Septembre.

La partie Sud de la région est marquée par les conditions sahariennes à fortes contraintes pour l'activité agricole qui se caractérise par :

Une faible pluviométrie (-150 mm/an)

Des températures excessives (32° à 36°)

Une fréquence de sirocco

Fortes gelées

1.2.2.1 Précipitations moyennes mensuelle (2000/2019)

L'analyse du régime des précipitations mensuelles sur une période de 20 ans (2000/2019), figurant sur le **Tableau 06**, qui nous permet de constater que le cumule minimale de précipitation est enregistré durant le mois de Aout avec une moyenne mensuelle de 3mm et une quantité maximale enregistré au mois de Janvier avec une valeur de 48,6mm

Tableau 06 Précipitations moyennes mensuelles (2000/2019) (station météorologique Ain boucekif)

les mois	jan vie r	five rie	ma rs	avri l	mai	juin	juil le	aou t	sebt em bre	octo bre	novem bre	decem bre	total
P mm	48,6	39	37,5	45,12	28,02	13,12	3	10,05	39,4	38,45	47,3	43,89	393,45

1.2.2.2 Diagramme Ombrothermique de Bagnouls et Gaussen

Le diagramme Ombrothermique de Bagnouls et Gaussen est utilisé pour comparer l'évolution des températures moyennes mensuelles et des précipitations. Selon la formule suivante $P = 2T$ un mois est considéré comme sec pour la végétation lorsque le total des précipitations exprimées en mm est égal ou inférieur au double de la moyenne des températures mensuelles exprimées en °C. P est inférieur à 2T, avec :

P : Total des précipitations du mois considéré (mm) ;

T : température moyenne durant le même mois considéré (°C).

La Figure 09 illustre le diagramme Ombrothermique pour la région de Tiaret qui montre les différentes périodes sèche et humide durant 20ans de l'an 2000 jusqu'à 2019

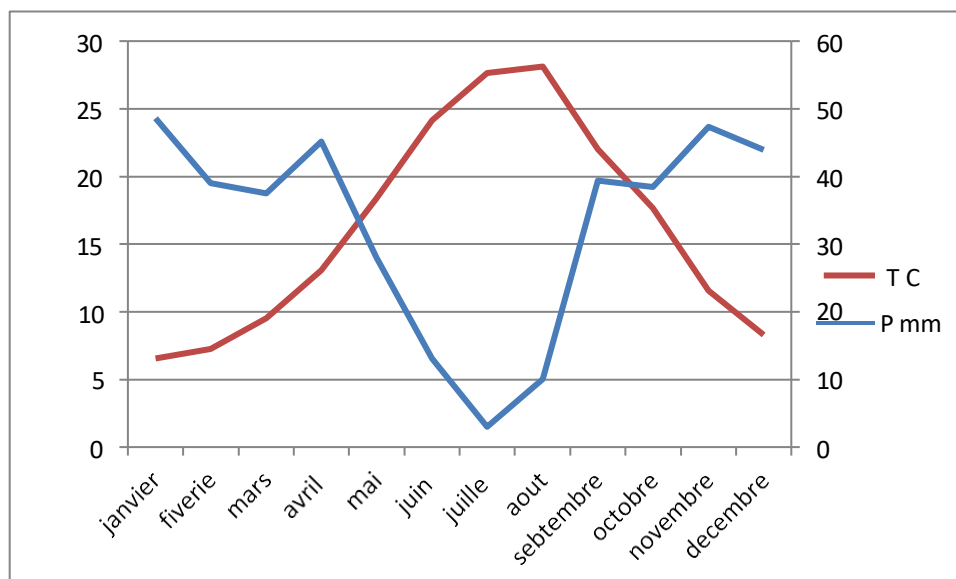


Figure 09 Diagramme ombrothermique de Gaussen (station météorologique D'Ain BOUCHEKIF en 2000 et 2019)

Le climagramme montre que la période sèche débute du mois de Mai et s'étale jusqu'à fin mois Octobre sur une période de 6 Mois et la période humide coïncide s'étale du mois d'Octobre jusqu'au mois d'Avril .

1.2.2.3 Etage bioclimatique de la zone d'étude

1.2.2.3.1 Quotient pluviométrique et étalement sur le climagramme d'Emberger

La méthode du coefficient pluviométrique d'Emberger permet de donner une classification pour les différents types de climats existants dans la région méditerranéenne. (Dajoz, 1996).

Cette dernière est basé sur des données liées aux précipitations annuelles moyennes (P en mm), la moyenne des minima des températures pour mois le plus froid de l'année(m) et la moyenne des maxima du mois le plus chaud(M), cet indice est décrit selon la formule suivante :

$$Q2 = 2000P/M^2 - m^2 \quad (\text{Quezel et Médail, 2003})$$

Où :

P : Moyenne des précipitations annuelles en mm

M : Moyenne des Maxima du mois le plus chaud en ° K

m : Moyenne des minima du mois le plus froid en ° K

Après applications et calculs Le résultat de **Q2** obtenu et les étages bioclimatiques sont enregistrés sur le **Tableau 07** et illustrés sur la **Figure 10**

Tableau 07 Etages bioclimatiques de la zone d'étude

Région de tiaret	Périodes	m (°c)	M (°c)	Q2	étage Bioclimatique	Caractéristiques de l'étage
	2000-2019	1,12	37,02	43,88	Semi-aride	Fraiche

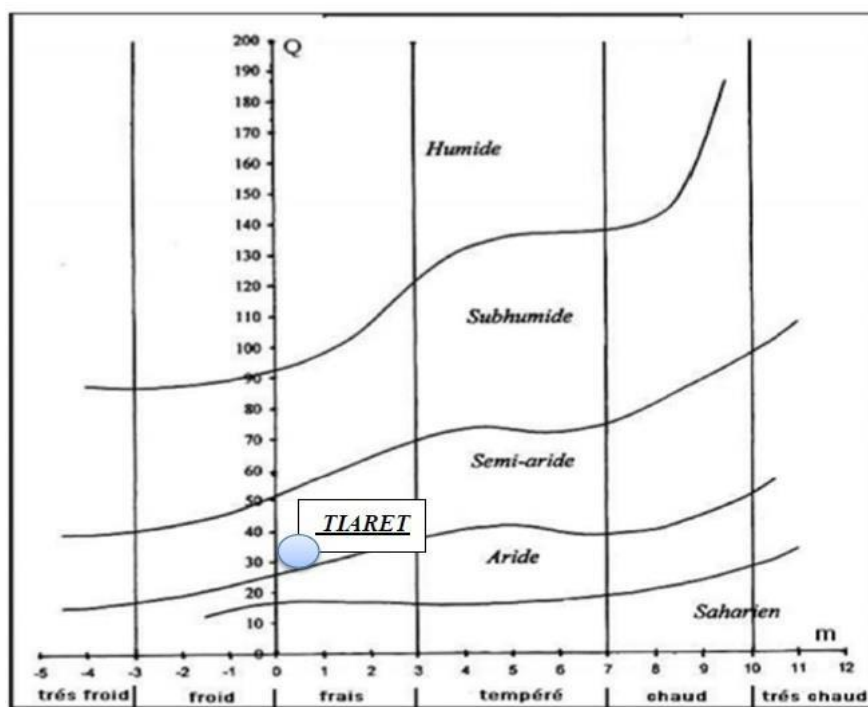


Figure 10: situation de la région de Tiaret sur le climagramme d'Emberger

1.2.3 Le vent

Le vent joue un rôle essentiel dans la dérive des pesticides. Lorsque l'on pulvérise un pesticide, des particules fines sont transportées par le vent et contaminent les zones environnantes, telles que les cultures voisines, les cours d'eau ou les habitats naturels. (Van den Berg et al. 2012),

Dans la commune de Tiaret, le secteur des transports représente la principale source de pollution atmosphérique, en raison de l'absence d'activités industrielles majeures. Le parc automobile local se compose de 151 757 véhicules, répartis entre différents types de motorisation : environ 40 % fonctionnent à l'essence, 56 % au gasoil, tandis que les véhicules utilisant le GPL ne constituent qu'une faible part, estimée à 4 %.

En effet, ce parc est hétérogène du fait de la variété des véhicules qui le constitue (véhicule particulier ou utilitaire, essence ou diesel, récent ou âgé, etc.). (Direction de transport de Tiaret, 2016).

1.2.4 Hydrographie et le réseau hydrique

La région de Tiaret est caractérisée par des ressources hydriques généralement temporaires ou bien non régulières. Par ailleurs une partie des cours d'eau recensés sont des temporaires, secs par saisons sèches et peuvent connaître une période de fortes intempéries.

L'hydrographie de la zone de Tiaret montre qu'il y a deux grands bassins, le premier est le bassin de Chlef et le second bassin des hauts plateaux oranais la **Figure 11** montre la localisation du réseau hydrique. Elle est constituée aussi par plusieurs sous bassins comme : oued Touil Amont, oued, Touil Moyen, oued Sekni, oued Touil, Sousselem, oued Mecheti, oued Oussel Amont et oued Tiguiguest



Figure 11 : Carte du réseau hydrographique de la region de Tiaret (Conservation des forêts de la Wilaya de Tiaret, 2020)

1.2.5 Situation géologique

la **Figure 12** montre la carte géologique de la zone de Tiaret qui repose sur des formations géologiques plus tendres composées de grès et de conglomérats.

Tiaret possède des sols de textures variables de bas-fonds, argileux et sans pierres; le second s'applique à un terrain situé sur les parties élevées, celles justement où l'on rencontre souvent la carapace calcaire, qu'on retrouve aussi juste dans la vallée du Nahr Ouassel.

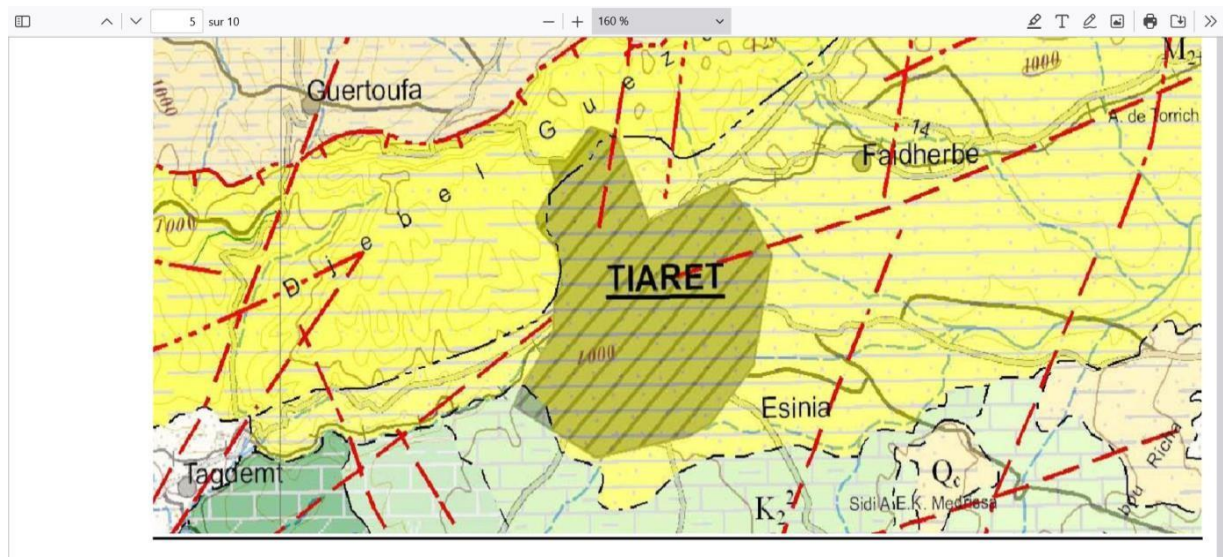


Figure 12 Carte des formations géologiques de la région Tiaret (URBAITA TIARET 2020)

CHAPITRE II
MATERIEL ET MÉTHODES

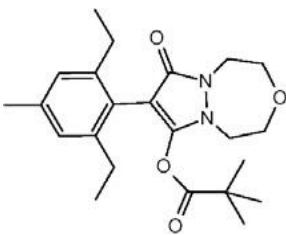
2.1 Choix des pesticides

Le choix de l'herbicide à appliquer est basé sur plusieurs critères, le premier critère de base est son efficacité contre les mauvaises herbes et l'intoxicité aigue de leur molécule active, les autres critères pris en considération sont les informations obtenues auprès des agriculteurs et leur large utilisation de ce pesticide, les vendeurs des produits phytosanitaires et les délégués commerciaux

2.2 Propriétés physico chimique de La matière active de pinoxaden

2.2.1 Description de la matière active

Tableau 08 Description de la matière active de Pinoxaden

Matière active	Pinoxaden
Utilité	Herbicide
Nom chimique	
1. Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC)	2,2-diméthylpropionate de 8-(2,6-diéthyl- <i>p</i> -tolyl)-1,2,4,5-tétrahydro-7-oxo-7 <i>H</i> -pyrazolo[1,2- <i>d</i>]-[1,4,5]oxadiazépin-9-yle
2. Chemical Abstracts Service (CAS)	2,2-diméthylpropanoate de 8-(2,6-diéthyl-4-méthylphényl)-1,2,4,5-tétrahydro-7-oxo-7 <i>H</i> -pyrazolo[1,2- <i>d</i>]-[1,4,5]oxadiazépin-9-yle
Numéro du CAS	243973-20-8
Formule moléculaire	C ₂₃ H ₃₂ N ₂ O ₄
Masse moléculaire	400,5 g/mole
Formule développée	
Pureté nominale de la m.a.	. 98,0 %
Nature des impuretés d'importance toxicologique, environnementale ou	Ce produit ne devrait pas contenir d'impuretés préoccupantes pour la santé humaine ou pour l'environnement parmi celles qui figurent à la section 2.13.4 du document DIR98-04 ou sur la liste des substances de la

autre	voie 1 de la Politique de gestion des substances toxiques (PGST), telles que mentionnées à l'annexe II de la DIR99-03.
-------	--

2.3 Choix de la zone de prélèvement et stockage des échantillons

2.3.1 Choix de la zone

Notre choix de sites est basé sur deux critères. Le premier est basé sur le système de cultures pratiquées dans cette zone qui est la céréaliculture et le deuxième paramètre la diversité du type de sol existant. La Figure 13 représente la localisation des sites de prélèvements pour les zones choisies.

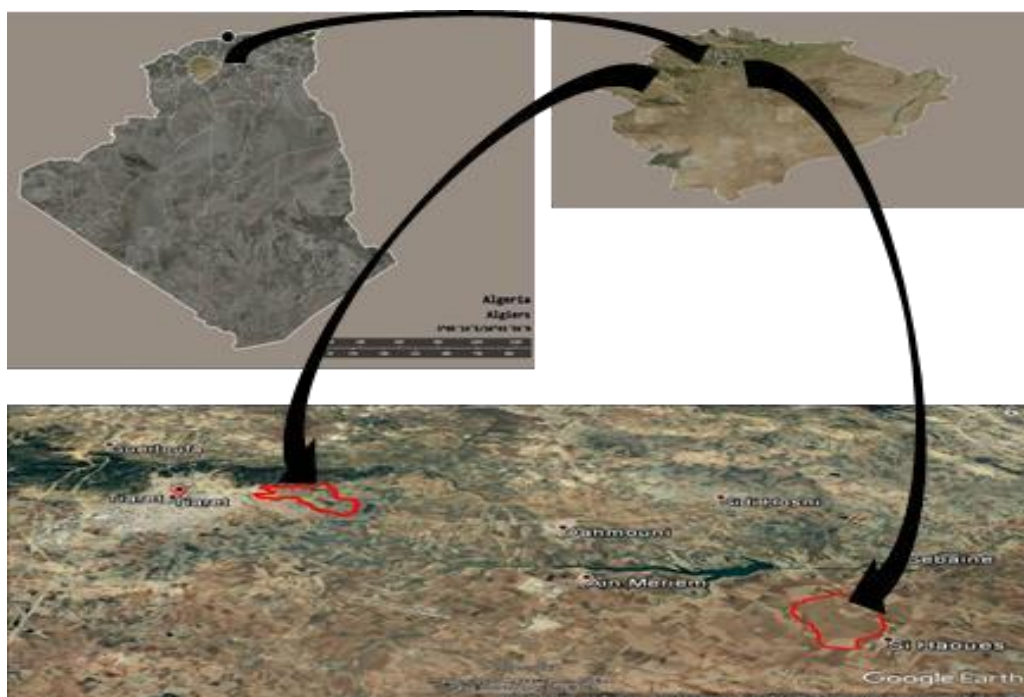


Figure 13 localisation des sites de prélèvements google earth modifié

2.3.2 Campagne de prélèvement et préparation des échantillons

Pour cette étude les échantillons de sol choisis proviennent de deux zones différentes. Le premier échantillon provient de la ferme pilote de CHAOUCHAOUA, le second des fermes pilotes de SIDI ABDELKARIM. Le prélèvement des sols a été effectué sur deux campagnes. En première campagne, nous avons prélevé des sols après trois jours de l'application des pesticides. À la deuxième campagne, nous avons prélevé des échantillons juste après la récolte de notre culture, au même nombre d'échantillons que la première.

compagne les échantillons à analyser sont prélevés à partir de la couche superficielle de (0-20 cm)..

Pour les prélèvements des sols nous nous sommes basés sur les normes :

1. NF ISO 10381-1 Qualité du sol – Echantillonnage : lignes directrices pour L'établissement des programmes d'échantillonnage
2. NF ISO 10381-2 Qualité du sol – Echantillonnage : lignes directrices pour les

Techniques d'échantillonnage

Nous avons prélevé des échantillons de sol de différents sites variables du point de vue : structure ; texture et couleur). 78 échantillons de sol ont été prélevés pour chaque compagne ensuite mélangés pour obtenir un échantillon composite et représentatif. Après un bon prélèvement et homogénéisation des échantillons environ 400 à 500 g de sol ont été mis dans des sacs en polyéthylène enveloppés par du papier aluminium afin d'éviter leur exposition à la lumière pour éviter le processus de photo dégradation puis transportés dans une glacière pour les maintenir au froid (environ -0 à 16°C).vers le laboratoire de la faculté des sciences de la nature et de la vie de Université de Tiaret **Figure 14 A** montre les échantillons prélevés avant la préparation et B après la préparation.



Figure 14 A les échantillons prélevés avant la préparation



Figure 14 B les échantillons prélevés après la préparation

2.4 Analyses physico-chimiques et minéralogiques des sols

2.4.1 Les analyses physiques (granulométrie)

2.4.1.1 Granulométrie

La granulométrie est analysée selon (**norme française, AFNOR [172J] ; Baize, 2018**) qui ont utilisé la technique de la pipette de Robinson qui consiste à prélever de manière répétée des échantillons de la suspension à une hauteur fixe et selon un horaire prédéfini (selon la viscosité du liquide et les classes de diamètres texturaux qui nous intéressent).

2.4.1.2 Le pH du sol

Le pH et la capacité d'échange cationique (CEC) ont été déterminés selon les méthodes AFNOR (1999). L'azote total et le carbone organique ont été dosés dans les sols, respectivement par la méthode de Kjeldahl (AFNOR, 1999) et la méthode de Walkley-Black (Walkley, 1947). L'analyse physique en cinq fractions granulométriques (argile, limons fins et grossiers, sables fins et grossiers) a été réalisée à l'aide de la méthode de pipette de Robinson. Le triangle de texture de l'USDA (*United States Department of Agriculture*) (Soil Survey Division Staff, 1993) a été utilisé pour la classification texturale des sols. Conductivité électrique

La conductivité électrique est une propriété très importante du sol. Elle indique la teneur totale en sels solubles des sols. La valeur de la conductivité est la mesure des ions présents dans l'échantillon de sol. Au cours de ce processus, les cations de l'argile/matière

colloïdale sont échangés en quantités équivalentes avec les cations du sol et des solutions salines. Ce processus d'échange de cations du sol et de la solution saline est connu sous le nom d'échange de cations. Les cations comme Ca, Mg, Na, K et les anions comme CO₃, HCO₃, PO₄. Les valeurs de conductivité peuvent varier en fonction des propriétés chimiques du sol. Si la conductivité électrique est inférieure à 4, le type de sol est normal. Les valeurs de conductivité électrique d'un sol de la zone d'étude varient de 0,50 à 0,73 dSm⁻¹.

2.4.1.3 Humidité

L'humidité du sol est la quantité d'eau présente dans le sol, mesurée après chaque prélèvement. Un échantillon du sol frais est pesé avant pour obtenir le poids frais (Pf). Puis placé dans une étuve à une température de 105°C jusqu'à l'obtention d'un poids sec constant (Ps) AFNOR (1999). (Baize, 2018).

2.4.1.4 Carbone et la matière organique

La teneur en carbone organique est déterminée directement par oxydation humide. La méthode Anne (norme AFNOR X 31-109[172J] qui consiste à une oxydation de la matière organique par une quantité en excès de dichromate de potassium en milieu sulfurique à température contrôlée ou à ébullition. Pour passer du taux de carbone au taux de matière organique totale, les laboratoires d'analyse utilisent soit le coefficient multiplicateur 1,72, soit le coefficient 2,0. Le premier semble mieux convenir aux horizons labourés tandis que le second serait plus approprié pour les horizons de surface forestière (Baize, 2000).

2.4.1.5 Calcaire total (carbonates totaux) (CaCO₃)

Cette valeur est déterminée par « calcimètre volumétrique », c'est-à-dire par mesure du volume de CO₂ dégagé, suite à l'action d'un excès d'acide chlorhydrique sur un poids connu d'échantillon (Baize, 2018)

Lorsque le taux de calcaire total (CaCO₃) dépasse 5 % on passe au calcul du calcaire actif.

2.4.1.6 Conductivité électrique

mesurée par conductimètre de type en mettant en contact 20 g de sol et 50 ml d'eau distillée (rapport sol/eau = 2/5) après agitation pendant 2h (Baize, 2018).

2.5 Dosage des résidus de pesticides dans les échantillons de sol

2.5.1 Traitement des échantillons

Les échantillons de sol sont conservés au réfrigérateur à une température de 0 à 4°C puis séchés à la température ambiante durant 24 h. la figure suivante montre les échantillons

avant et après broyage. Ensuite le sol est finement broyé et tamisé à 2mm à l'aide d'un broyeur et un tamis.

2.5.2 Description de la technique d'extraction des résidus

Après avoir choisi la méthode d'extraction au soxhlet qui la seule technique disponible et fonctionnelle au sein de notre laboratoire, les étapes du protocole adopté pour l'extraction. Sont les suivantes :

On a pesé 20 g de sol finement broyé et homogénéisé puis introduit dans une cartouche d'extraction Whatman® de type (22 mm x 80 mm, Sigma-Aldrich, France). Le tout est introduit dans le ballon de soxhlet pour la séparation des résidus du sol qui contient un mélange de 200 ml des solvants hexane/ éther de pétrole (1 :1, v /v) durant 6h. la **Figure 15** illustre la phase d'extraction par le soxhlet. L'extrait obtenu est ensuite destiné à la purification du concentré.



Figure 15 l'extraction des résidues par le soxhlet

2.5.3 La purification de l'extrait

C'est l'étape qui suit directement la phase d'extraction elle est essentielle pour la concentration de l'extrait. L'extrait obtenu est concentré d'abord au rotavapor jusqu'à 3-5 mL entre 40 et 50°C puis à sec sous un faible courant d'azote pur à 99,9%. Le résidu sec est repris par 1 mL d'hexane grade HPLC pour la chromatographie en phase gazeuse ou la

chromatographie liquide haute performance. La **Figure 16** montre opération de la concentration de l'extrait par élimination des solvants hexane et éther de pétrole.

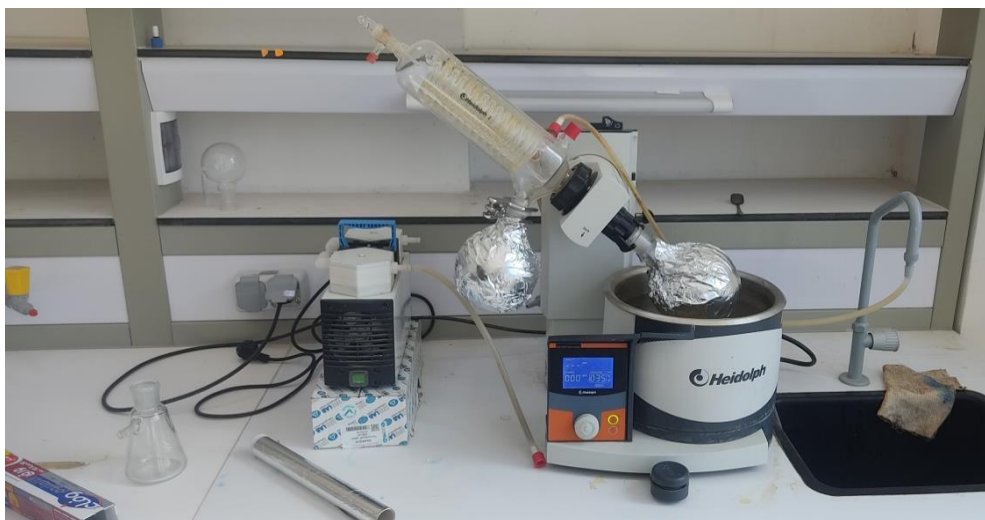


Figure 16 la purification de l'extrait

2.5.4 Détermination chromatographique des résidus des pesticides

En raison de la nature non polaire des premiers pesticides (par exemple les pesticides organochlorés ou les pyréthriinoïdes), la GC a été la technique la plus largement utilisée pour leur analyse dans les paramètres environnementaux (Concha-Graña et al., 2010 ; Duodu et al., 2016 ; Gutiérrez-Serpa et al., 2017 ; Helaleh et Al-Rashdan, 2013 ; Hu et al., 2019 ; Huang et al., 2015, ; Martins et al., 2014 ; Merdassa et al., 2015 ; Cependant, pour la détermination des nouveaux pesticides modernes, qui présentent une polarité moyenne à élevée et une faible volatilité, la LC est une technique plus adaptée (Zwiener et Frimmel, 2004), car leur analyse par GC nécessite la dérivation préalable des analytes pour former des composés plus volatils et thermiquement stables. Ce processus est très fastidieux et augmente le temps d'analyse, et en raison de la manipulation abondante, il peut affecter négativement la reproductibilité des résultats.

2.5.5 Conditions de séparation des résidus par la HPLC

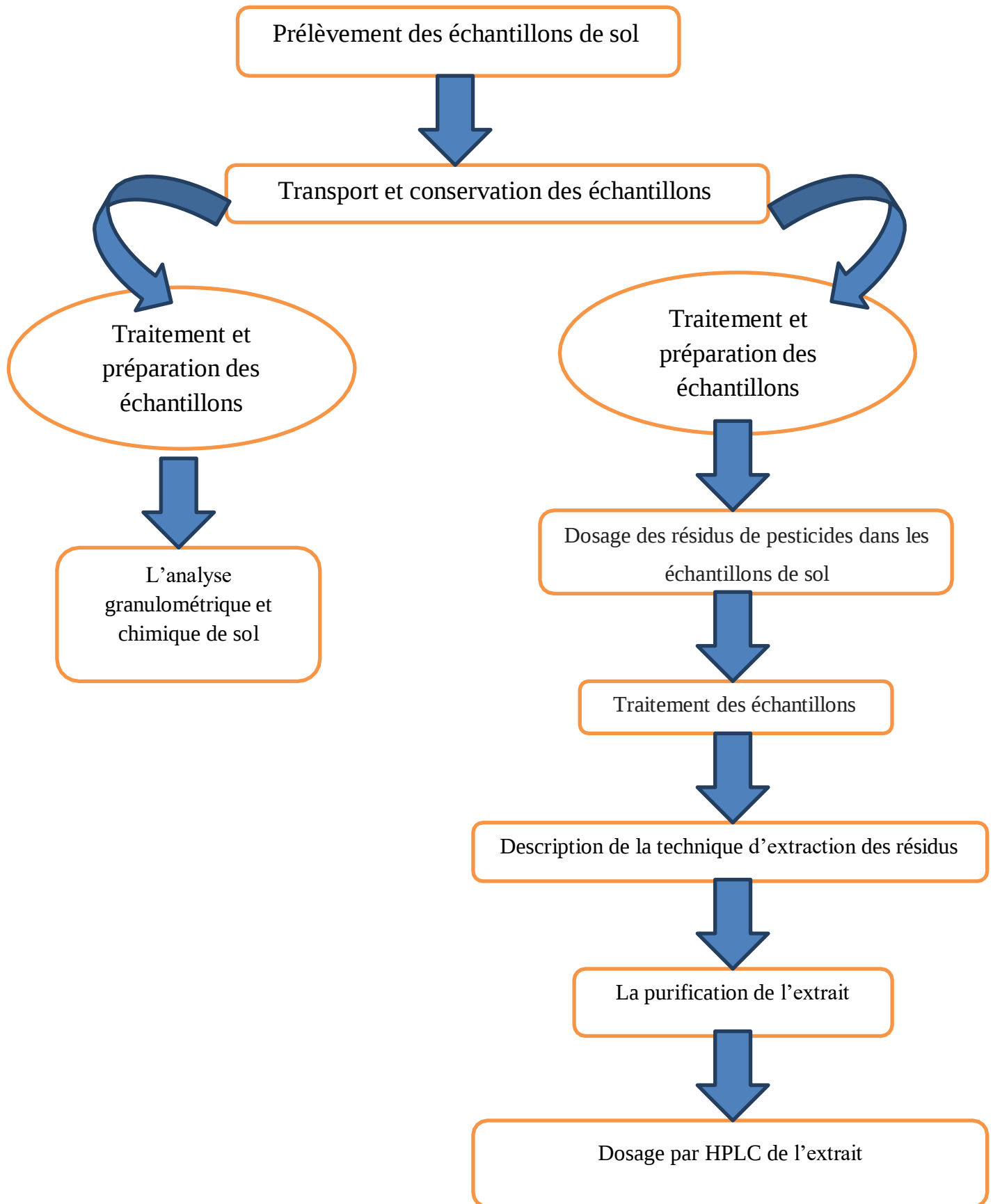
Conditions de détermination des résidus par HPLC cette technique de l HPLC a été développée pour la pendiméthaline en utilisant une colonne Zorbax SB-C18 à phase inverse. L'injection d'échantillon était de 25 μ L. La phase mobile était composée d'acétonitrile et hexane grade HPLC. L'élution en gradient a été réalisée selon le programme : 3 min à 80 % d'acétonitrile avec 50 % hexane et 50 % d'acétonitrile. Le débit a été maintenu à 1 mL min⁻¹. Le détecteur ultraviolet a été réglé à 240 nm pour la mesure de l'absorption. La Figure 17 montre la mise en service de séparation des résidus de la HPLC.



Figure 17 dosage des résidus des pesticides par HPLC

2.5.6 Protocole expérimental pour l'analyse des résidus

Le schéma ci-dessous montre les étapes expérimentales suivies pour la qualification et le dosage des résidus des pesticides dans les échantillons de sol.



CHAPITRE III
RESULTATS ET DISCUSSION

3 Résultats et discussion

3.1 Paramètres physico-chimiques du sol pour chaque site

L'objectif de l'analyse physique ou granulométrique et chimique de sol a pour but de déterminer qualitativement et quantitativement la distribution des particules du sol par classes de diamètres. et de connaître à la fois la structure et la texture de sol, l'analyse chimique vise à déterminer tous les éléments chimiques existant dans les échantillons de sol. et leurs proportions respectives

La caractérisation physico chimique des sols étudiés provenant des deux sites est illustrée par les tableaux 09 ET 10

Tableau 09 Résultats des analyses physico chimiques du sol du site 01 de chaouchaoua

Nombre des échantillons	Type de sol	pH	Conductivité électrique $\mu\text{S}/\text{cm}$ 1/5	Phosphore assimilable ppm	Matière organique %	Calcaire %		CEC meq/100g de sol
						total	Actif	
07 échantillons	argileux	7,53	550	236,46	0,37	7,38	2,54	13,25
06 échantillons	sableux	7,69	441	69,13	0,53	1,48	/	12,75
05 échantillons	Limon argilo-sableux	7,62	444	170,41	0,48	0,49	/	03,55
09 échantillons	argilo-limoneux	7,91	499	47,49	0,72	4,92	1,50	18,33
06 échantillons	Limono-sableux	7,80	504	117,57	0,75	15,74	5,34	16,25

D'après le tableau 09 nous remarquons que les échantillons analysés sur le site n°01 de Chaouchaoua présente un ensemble de caractéristiques physico-chimiques révélant un potentiel agronomique modéré à bon, bien que certaines limitations doivent être prises en compte. Le pH légèrement alcalin (7,53) est favorable à la disponibilité des éléments majeurs, mais peut réduire la solubilité de certains oligo-éléments tels que le fer, le zinc et le manganèse (Havlin et al., 2020). Concernant la conductivité électrique modérée autour de (550 $\mu\text{S}/\text{cm}$) indique une salinité presque négligeable, ce qui est bénéfique pour la croissance des cultures sensibles (Rhoades et al., 1996). Le taux de phosphore assimilable est très élevé (236,46 ppm), dépassant largement les seuils agronomiques nécessaires, ce qui pourrait entraîner des déséquilibres nutritionnels et un antagonisme avec d'autres éléments (Fixen et al., 2010). En revanche, la faible teneur en matière organique (0,37 %) constitue un facteur limitant majeur, affectant la structure du sol, sa capacité de rétention en eau et l'activité biologique (FAO, 2017). La teneur en calcaire total (7,38 %) et actif (2,54 %) est modérée, ce

qui pourrait favoriser l'apparition de chloroses ferriques chez les plantes sensibles, en raison de la précipitation du fer en milieu calcaire (Mengel & Kirkby, 2001). Enfin, la capacité d'échange cationique (CEC) de 13,25 meq/100g est correcte pour un sol argileux, indiquant une aptitude satisfaisante à retenir les nutriments (Brady & Weil, 2008). En somme, des pratiques de gestion durable, incluant des apports organiques réguliers et une fertilisation équilibrée, sont nécessaires pour maintenir la fertilité de ce sol tout en prévenant les risques de carences secondaires.

Tableau 10 Résultats des analyses physico chimiques du site n°02 SIDI ABDELKARIM

Nombre des échantillons	Type de sol	pH	Conductivité électrique $\mu\text{S}/\text{cm}$ 1/5	Phosphore assimilable ppm	Matière organique %	Calcaire %		CEC meq/100g de sol
						total	Actif	
09 échantillons	argilo-sableux	7,90	450	212,24	0,43	10,33	3,33	10,00
05 échantillons	argilo-limoneux	7,83	452	260,68	0,54	27,05	7,81	15,75
07 échantillons	Limono-sableux	7,76	442	146,19	0,46	1,97	/	13,55
07 échantillons	limoneux	7,65	436	472,04	0,41	0,98	/	04,75
08 échantillons	sableux	7,93	494	135,18	0,46	3,44	1,25	19,50

Selon le tableau 10. Nous constatons que la caractérisation physico-chimique des sols prélevés dans la région de Sidi Abdelkrim met en évidence une diversité remarquable des textures des sols analysés, à savoir les sols argilo-sableux, argilo-limoneux, limono-sableux, limoneux et sableux. Tous les échantillons présentent un pH légèrement basique ou alcalin, variant entre 7,65 et 7,93, ce qui est typique des sols calcaires des zones semi-arides. Un pH supérieur à 7 peut affecter la solubilité de certains éléments nutritifs, notamment le fer, le zinc et le manganèse, entraînant des carences même en présence de concentrations totales suffisantes (Mengel & Kirkby, 2001). La conductivité électrique (CE), variant entre 436 et 494 $\mu\text{S}/\text{cm}$, indique une salinité faible à modérée, inférieure au seuil critique de 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$ pour les cultures sensibles (Richards, 1954), suggérant que les conditions salines ne constituent pas une contrainte majeure pour la production végétale dans cette zone. La teneur en phosphore assimilable est particulièrement élevée, allant de 135,18 à 472,04 ppm, alors que les besoins agronomiques moyens se situent autour de 20 à 30 ppm (Brady & Weil, 2008). Cette surabondance peut être bénéfique à court terme, mais elle peut également induire des déséquilibres, comme l'inhibition de l'absorption de certains oligo-éléments, en particulier le zinc, en raison d'un antagonisme nutritionnel (Havlin et al., 2013).

Par ailleurs, la teneur en matière organique est relativement faible, variant de 0,41 à 0,54 %, ce qui est nettement inférieur aux seuils recommandés pour maintenir une bonne fertilité des sols, généralement fixés à 1,5 % au minimum (Jahn, R et al., 2006). Ce déficit en matière organique reflète une faible activité biologique, une capacité réduite de rétention en eau et en nutriments, et limite les fonctions écologiques du sol. Le calcaire total varie considérablement entre les échantillons, atteignant jusqu'à 27,05 %, avec une teneur en calcaire actif allant jusqu'à 7,81 %, ce qui conduit à la problématique, car ce type de calcaire interfère fortement avec la disponibilité du fer, entraînant des risques accrus de chlorose ferrique chez les cultures sensibles (Mengel & Kirkby, 2001). Enfin, la capacité d'échange cationique (CEC), paramètre fondamental de la fertilité chimique du sol, montre une forte variabilité : elle est relativement faible dans les sols limoneux (4,75 meq/100g), ce qui limite la rétention des cations nutritifs, mais elle est plus élevée dans les sols argilo-limoneux (15,75 meq/100g) et même dans les sols sableux (19,50 meq/100g), ce qui est inhabituel pour ce type de texture. Cela pourrait s'expliquer par la présence de fractions colloïdales actives ou de matières organiques humifiées, bien que leur teneur globale reste faible. En conclusion, bien que certains sols présentent des propriétés favorables à l'activité agricole, notamment une bonne disponibilité en phosphore et une CEC acceptable, des contraintes importantes telles que la faible teneur en matière organique et la présence excessive de calcaire actif nécessitent des pratiques de gestion appropriées, incluant l'amendement organique, l'apport d'activateurs biologiques et, éventuellement, la correction du pH afin de maximiser la disponibilité des nutriments.

3.2 Analyse HPLC et détermination du temps de rétention du pinoxaden

Dans la **Figure 18**, le chromatogramme présente un pic important correspondant à la norme Pinoxaden, avec un temps de rétention de 2,094 minutes. Ce pic représente la hauteur caractéristique associée au Pinoxaden, un composé herbicide clé étudié dans cette étude. Il est intéressant de noter que des recherches antérieures ont signalé un temps de rétention différent pour le pic, en particulier à 6,37 minutes, lors de l'utilisation d'un extracteur à ultrasons (Shehzad & Shah, 2013). Cette divergence souligne l'influence des méthodes d'extraction et des conditions chromatographiques sur le temps de rétention des analytes, soulignant l'importance des considérations méthodologiques dans les études analytiques.

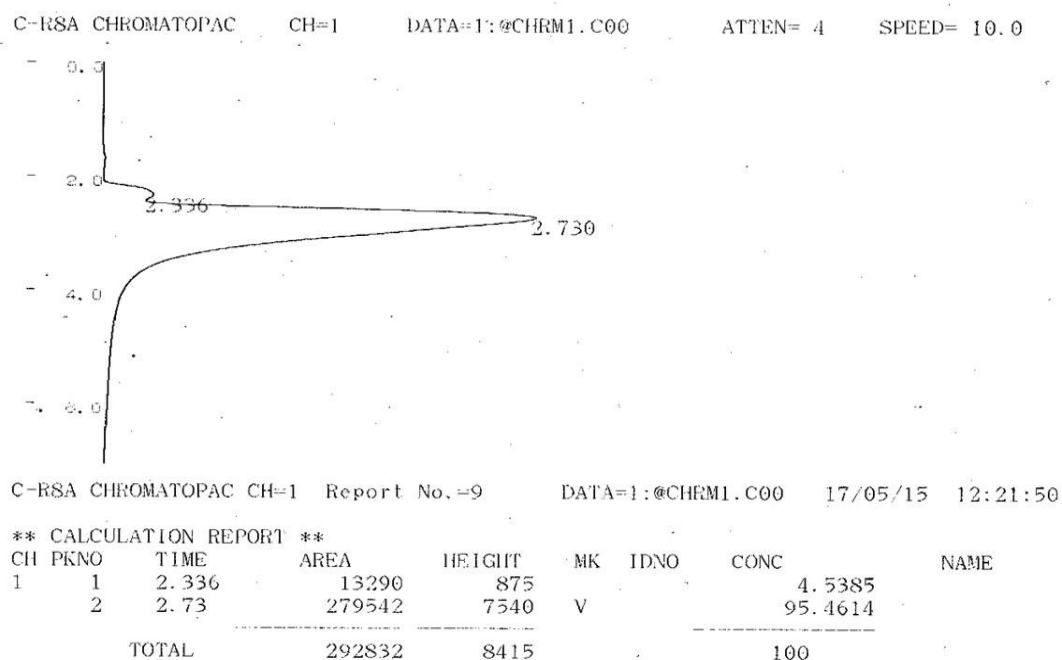


Figure 18 temps de rétention du pinoxaden par HPLC

3.3 Concentration de dissipation et persistance du pinoxaden

3.3.1 Dissipation de pesticides après application du pinoxaden au sol de Sidi Abdelkrim

Il s'avère que les concentrations de dissipation et de persistance de l'herbicide enregistrées dans la zone d'étude sont exprimées en $\mu\text{g/g}$ (microgramme pour gramme de sol). Dissipation après application du pinoxaden à Sidi Abdelkrim L'analyse a révélé que les concentrations massiques moyennes variaient de $(1,35 \times 10^{-2})$, $\mu\text{g/g}$ à $(1,818 \times 10^{-2})$, $\mu\text{g/g}$ pour les sols argilo-limoneux et sableux, respectivement. Cette variation de la dissipation des pesticides est influencée par des facteurs climatiques tels que les précipitations et les caractéristiques du sol, notamment la texture, le pH et la teneur en matière organique (MO). Singh et Kulshrestha (2006) ont rapporté que des niveaux de pH élevés peuvent améliorer considérablement le taux d'infiltration des produits phytosanitaires et faciliter une mobilité plus profonde des herbicides comme le triasulfuron. De plus, l'activité microbienne et les facteurs abiotiques jouent un rôle crucial dans la prolongation de la persistance des herbicides.

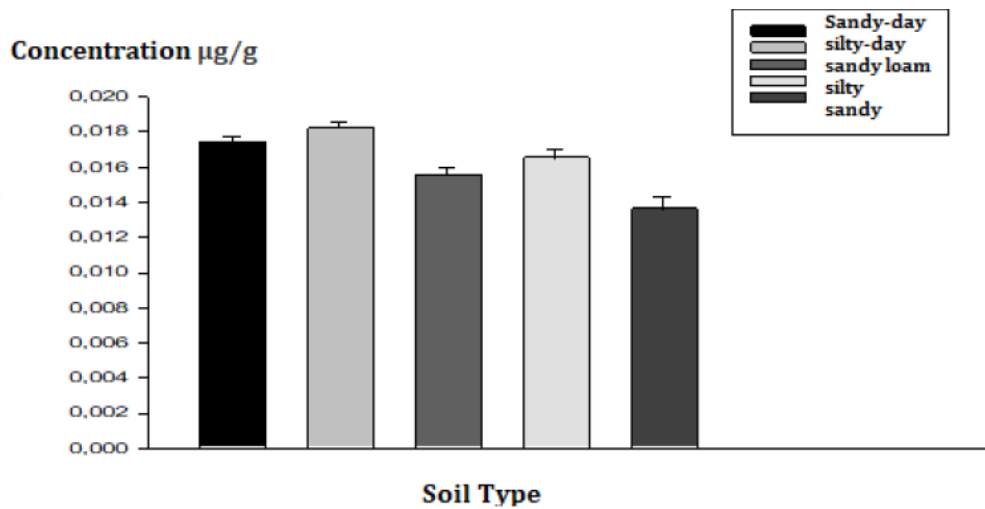


Figure 19 Dissipation du pesticides après application du pinoxaden à Sidi Abdelkrim (µg/g)

3.3.2 Persistance des résidus de pinoxaden dans la zone de sidi Abdelkrim après la récolte

Les résultats obtenus ont mis en évidence que les concentrations de résidus les plus élevées sont enregistrées pour la texture argilo-limoneuse avec une moyenne de $4,64 \times 10^{-4} \pm 3,45 \times 10^{-5}$ µg/g (Figure 20). Ces sols sont caractérisés par un taux de porosité très faible, qui permet l'adsorption des molécules sur les particules du sol, par une faible quantité de matière organique, qui est influencée négativement par la présence de microorganismes du sol qui travaillent sur la transformation des composés organiques. La pollution par plusieurs éléments N Cu et ATZ produit une décélération significative de la dispersion des pesticides, en raison des interactions du mélange ATZ-NCu avec la fraction particulaire du sol (Paradaa et al. 2019).

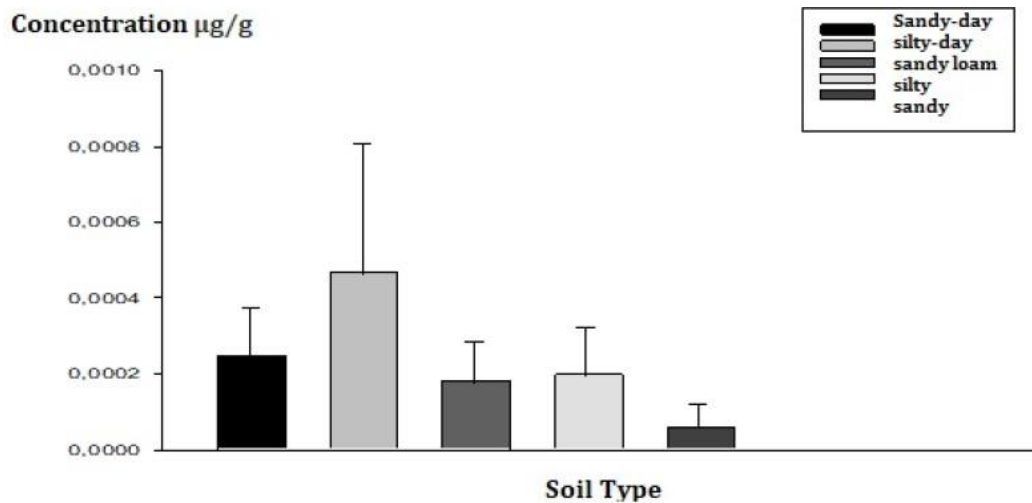


Figure 20 Persistance des résidus de pinoxaden dans la zone de sidi abdelkrime après la récolte (µg/g)

La composition chimique du sol a un effet sur la persistance des molécules actives (Yaduraju, 1994). De plus, la quantité élevée de matière organique dans un sol permet aux microorganismes en plus grande quantité de maintenir leur activité microbienne en termes de décomposition des herbicides. Cependant, elle favorise également le processus d'adsorption des matières actives, ce qui arrête le processus de transformation. La dégradation des produits phytosanitaires par l'activité microbienne dépend de la texture du sol. En effet, un taux de porosité élevé facilite l'accès des microorganismes ce qui améliore la dégradation des pesticides.

3.3.3 Dissipation de pesticides après son application sur le site du Chaouchaoua

Les résultats ont montré que la valeur la plus élevée des concentrations massiques de l'herbicide a été enregistrée dans les sols argileux ($1,81 \cdot 10^{-2} \mu\text{g/g}$), tandis que les sols sableux ont enregistré les concentrations massiques les plus faibles avec une valeur d'environ $1,66 \cdot 10^{-2} \mu\text{g/g}$ (Figure 21.)

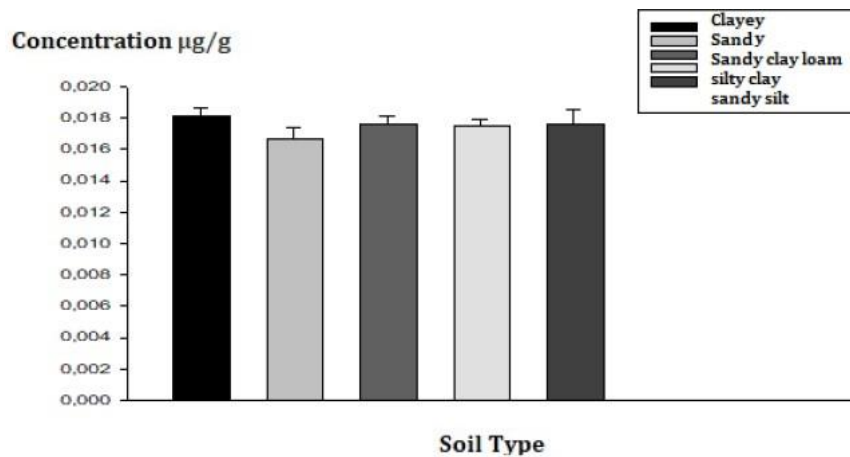


Figure 21 Dissipation de pesticides après son application à chaouchaoua (µg/g)

La présence d'argile dans le sol diminue les concentrations de pesticides (Jacobsen et al., 2008). Des études ont montré que la dégradation des pesticides, comme l'atrazine, par les micro-organismes varie selon le type de sol et la teneur en argile de la matrice (Besse-Hoggan et al., 2009). À l'inverse, les sols sableux présentent des taux d'aération plus élevés, ce qui favorise la volatilisation des herbicides. Lors de leur application au sol, les produits phytosanitaires subissent diverses réactions qui contribuent à leur dissipation (Hussain et al., 2013). La texture et la composition du sol influencent directement la transformation des pesticides.

3.3.4 Persistance des résidus de pinoxaden après récolte dans la région de Chaouchaoua.

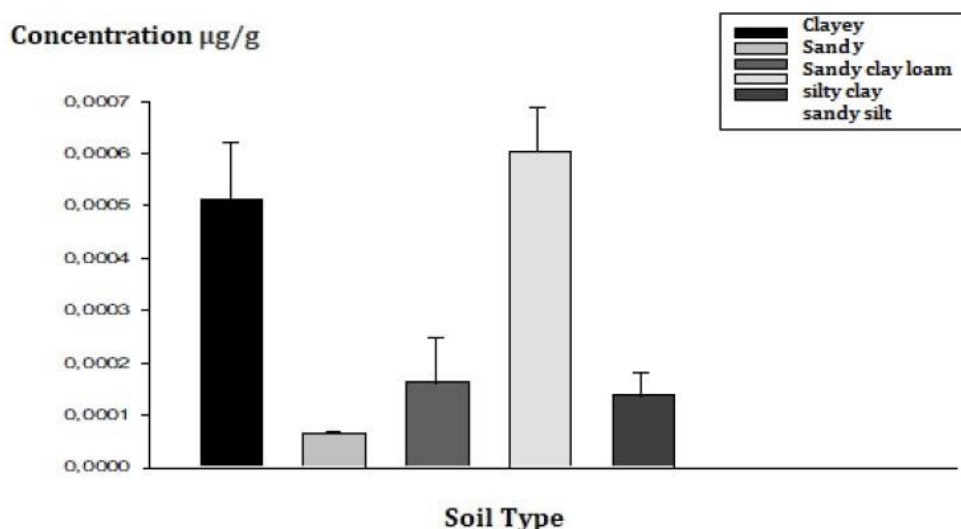


Figure 22 Persistance des résidus de pinoxaden après récolte dans la région de Chaouchaoua.
($\mu\text{g/g}$)

L'analyse des résultats de la Figure 22 révèle une distribution hétérogène des concentrations massiques de résidus d'herbicides selon les différents types de sol. Etant donné que les sols argilo-limoneux présentent des concentrations massiques de résidus significativement plus élevées, avec une moyenne de $(6,01 \times 10^{-4} \pm 8,77 \times 10^{-5})$, $\mu\text{g/g}$). Ces résultats sont cohérents avec les études précédentes de Marín-Benito et al. (2018) et Tasli et al. (1996), ce qui indique la précision des résultats. À l'inverse, les sols sableux présentent des concentrations massiques plus faibles, avec une moyenne de $(6,43 \times 10^{-5} \pm 5,9 \times 10^{-6})$, $\mu\text{g/g}$). Ce type de sol facilite la libération de substances volatiles et présente une faible adsorption sur les particules du sol, comme le rapportent Jablonowski et al. (2010), Jablonowski, Schäffer et Burauel (2010), et Jablonowski, Modler, Schaeffer et Burauel (2008). La disponibilité des pesticides est influencée par la biodisponibilité des molécules actives et la capacité des activités microbiennes à les transformer.

CONCLUSION

Conclusion

L'étude entreprise s'est inscrite dans un contexte global de préoccupation croissante quant à l'impact environnemental des produits phytosanitaires, et plus particulièrement des herbicides utilisés en agriculture intensive. En ciblant le pinoxaden, herbicide de post-levée largement appliqué dans les cultures céréalières en Algérie, ce travail vise à évaluer la persistance des résidus dans différents types de sols agricoles de la région de Tiaret, en s'appuyant sur une méthode analytique rigoureuse par chromatographie liquide haute performance (HPLC).

Les résultats ont permis de mettre en évidence une variabilité importante dans la dynamique de dissipation et de persistance du pinoxaden, influencée principalement par la nature du sol, sa composition physico-chimique, et les conditions environnementales locales.

Les sols argilo-limoneux ont montré une rétention plus élevée de l'herbicide, probablement due à leur porosité plus faible et à une capacité d'adsorption plus importante, en comparaison avec les sols sableux où une dissipation plus rapide a été observée. La faible teneur en matière organique, la capacité d'échange cationique modérée et le pH légèrement alcalin sont autant de facteurs ayant contribué à moduler la mobilité et la dégradation du pinoxaden dans les différentes matrices.

L'analyse chromatographique a confirmé la présence de résidus de pinoxaden plusieurs semaines après l'application, même après la récolte, ce qui soulève des interrogations sur la persistance potentielle à long terme et les risques de contamination des écosystèmes avoisinants, notamment les eaux souterraines. Cette persistance prolongée dans certains types de sols pourrait avoir des conséquences écotoxicologiques non négligeables, en particulier sur la microbiologie des sols et la chaîne trophique.

Par ailleurs, ce travail met en évidence l'importance de la méthode analytique choisie. L'utilisation de la HPLC qui a permis d'obtenir une quantification précise des résidus dans des matrices complexes. Cependant, la comparaison avec d'autres méthodes d'extraction telles que l'ultrasonication ou l'extraction par solvant pourrait enrichir les perspectives futures, en optimisant la sensibilité et la reproductibilité des analyses.

En somme, cette étude souligne la nécessité d'une surveillance continue des résidus d'herbicides dans les sols agricoles Algériens et l'importance de promouvoir des pratiques

agricoles durables. Il devient urgent de sensibiliser les agriculteurs à l'usage raisonné des pesticides et d'inciter à l'adoption de stratégies alternatives telles que la lutte intégrée, l'utilisation d'herbicides biodégradables ou le recours à des bioherbicides. Enfin, les résultats obtenus peuvent constituer une base de données utile pour les autorités de régulation environnementale, afin d'établir des normes de sécurité adaptées aux spécificités pédoclimatiques locales.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 01 Abo-Habaga, M. M., Ismail, Z. E., & Okasha, M. H. (2022).** Effect of tillage systems on a soil moisture content and crops productivity. *Journal of Soil Sciences and Agricultural Engineering*, 13(7), 231-235. [CrossRef](#)
- 02 Abo-Habaga, M., Imara, Z., & Okasha, M. (2018).** Development of a combine hoeing machine for flat and ridged soil. *Journal of Soil Sciences and Agricultural Engineering*, 9(12), 817-820. [CrossRef](#)
- 03 Ademollo, N., Patrolecco, L., Polesello, S., Valsecchi, S., Wollgast, J., Mariani, G., & Hanke, G. (2012).** The analytical problem of measuring total concentrations of organic pollutants in whole water. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 36, 71-81.
- 04 Agathokleous, E. (2022).** European Union's imminent ban on glyphosate: Hormesis should be considered in new chemical screening and selection. *Journal of Forestry Research*, 33, 1103–1107. [CrossRef](#)
- 05 Albanese, S., De Vivo, B., Lima, A. & Cicchella, D. 2007.** Geochemical background and baseline values of toxic elements in stream sediments of Campania region (Italy). *Journal of Geochemical Exploration*, 93(1): 21–34. <https://doi.org/10.1016/j>.
- 06 Alder, L., Greulich, K., Kempe, G., & Vieth, B. (2006).** Residue analysis of 500 high priority pesticides: better by GC–MS or LC–MS/MS?. *Mass spectrometry reviews*, 25(6), 838-865.
- 07 Alloway, B. J. (Ed.). (2012).** *Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability* (Vol. 22). Springer Science & Business Media.
- 08 Álvarez-Ruiz, R., & Picó, Y. (2020).** Analysis of emerging and related pollutants in aquatic biota. *Trends in environmental analytical chemistry*, 25, e00082.
- 09 Armenta, S., Garrigues, S., & De la Guardia, M. (2007).** Recent developments in flow-analysis vibrational spectroscopy. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 26(8), 775-787.

10 Ayad-Mokhtari, N. (2012). Identification and quantification of pesticides in agriculture and re-lated environmental issues [Identification et quantification des pesticides en agriculture et problèmes environnementaux associés]. Magister thesis, University of Oran, Algeria. [Direct Link](#).

11 Baduel, C., Mueller, J. F., Tsai, H., & Ramos, M. J. G. (2015). Development of sample extraction and clean-up strategies for target and non-target analysis of environmental contaminants in biological matrices. *Journal of Chromatography A*, 1426, 33-47.

12 Bai, S. S., Li, Z., Zang, X., Wang, C., & Wang, Z. (2013). Graphene-based magnetic solid phase ex-traction dispersive liquid-liquid microextraction combined with gas chromatographic method for determination of five acetanilide herbicides in water and green tea samples. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 41, 1117–1182. [CrossRef](#)

13 Bakhoun, J. P., Diop, N. A., Bodian, E. H. T., Mbaye, O. M., Diaw, P. A., Cisse, L., ... & Giamarchi, P. (2020). Development of an on-site early warning water quality monitoring system for pesticide detection by absorption and photo-induced fluorescence. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(36), 45238-45249.

14 Banaszekiewicz, T., 2010. Chapitre 1: Evolution of pesticide use, in: Contemporary Problems of Management and Environmental Protection, Influence of the Pesticide Dump on theEnvironnement. Krystyna A. Skibniewska, pp. 7–18.

15 Barceló, D. (1997). *Trace determination of pesticides and their degradation products in water* (BOOK REPRINT). Elsevier.

16 Barr, D. B., Barr, J. R., Maggio, V. L., Whitehead Jr, R. D., Sadowski, M. A., Whyatt, R. M., & Needham, L. L. (2002). A multi-analyte method for the quantification of contemporary pesticides in human serum and plasma using high-resolution mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 778(1-2), 99-111.

- 17 Bautista, A., Aaron, J. J., Mahedero, M. C., & de La Pena, A. M. (1999).** Usefulness of micellar media for the quantitative analysis of phenylurea herbicides in water by photochemically-induced fluorescence. *Analisis*, 27(10), 857-863.
- 18 Besse-Hoggan, P., Alekseeva, T., Sancelme, M., Delort, A.M., & Forano, C. (2009).** Atrazine biodegradation modulated by clays and clay/humic acid complexes. *Environmental Pollution*, 157, 2837–2844. [CrossRef](#)
- 19 Blume, H.-P., Brümmer, G.W., Fleige, H., Horn, R., Kandeler, E., Kögel-Knabner, I., Kretzschmar, R., Stahr, K. & Wilke, B.-M. 2016.** *Scheffer/Schachtschabel Soil Science*. Berlin Heidelberg, Springer-Verlag. (also available at [//www.springer.com/us/book/9783642309410](http://www.springer.com/us/book/9783642309410)).
- 20 Bouchafaa, A., & Djeddour-Djaballah, K. (2022).** Analysis of cereal production in Algeria. *African Journal of Food, Agriculture, Nutrition and Development*, 22, 20349–20365. [CrossRef](#)
- 21 Brady, N. C., Weil, R. R., & Weil, R. R. (2008).** *The nature and properties of soils* (Vol. 13, pp. 662-710). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- 22 Brady, N. C., Weil, R. R., & Weil, R. R. (2008).** *The nature and properties of soils* (Vol. 13, pp. 662-710). Upper Saddle River, NJ: Prentice Hall.
- 23 Bundschuh, J., Litter, M. I., Parvez, F., Román-Ross, G., Nicolli, H. B., Jean, J. S., ... & Toujaguez, R. (2012).** One century of arsenic exposure in Latin America: A review of history and occurrence from 14 countries. *Science of the total Environment*, 429, 2-35.
- 24 Buol, S.W, Southard, R.J, Graham, R.C and McDaniel, P.A. (2003),** *Soil Genesis and Classification*, Fifth edition, Wiley-Blackwell, New York. [In this comprehensive work the authors cover a fairly wide range of topics from soil formation and categorization through soil classification to factors and processes which soils may be subject to].Business Media. 310 pp.
- 25 Buttlar, I. W., & Riha, S. J. (1992).** Water fluxes in oxisols: a comparison of approaches. *Water Resources Research*, 28(1), 221-229.

- 26 Büyüksönmez, F., Rynk, R., Hess, T, F., & Bechinski, E. (1999).** Occurrence, degradation and fate of pesticides during composting. *Compost Science & Utilization*, 7(4), 66-82.
- 27 Canada, Santé Canada, Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire. 2005f.** «Directive d'homologation Dill.2005-01 Lignes directrices concernant la création d'une base de données toxicologiques sur les produits antiparasitaires chimiques ». En ligne. 30 p. <<http://www.prma-arla.gc.ca/francais/pdf/dir/dir2005-1f.pdf#search=%22arla%2Btest%2Bneurotoxicit%C3%A9%2Baigue%22>>. Consulté le 28 novembre 2006.
- 27 Canada, Santé Canada. 2004i.** «Guide de discussion: classes de danger de toxicité aiguë GTSPA». En ligne. <http://www.hc-sc.gc.ca/ahc-asc/intactiv/ghs-sgh/com/pest-parasite/doc/discussion_04OS-27_f.html>. Consulté le 18 février 2006.
- 28 Castiglioni, S., Bagnati, R., Fanelli, R., Pomati, F., Calamari, D., & Zuccato, E. (2006).** Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Environmental science & technology*, 40(1), 357-363.
- 29 Catalá-Icardo, M., Lahuerta-Zamora, L., Torres-Cartas, S., & Meseguer-Lloret, S. (2014).** Determination of organothiophosphorus pesticides in water by liquid chromatography and post-column chemiluminescence with cerium (IV). *Journal of Chromatography A*, 1341, 31-40.
- 30 Certini, G., Scalenghe, R., & Woods, W. I. (2013).** The impact of warfare on the soil environment. *Earth-Science Reviews*, 127, 1-15
- 31 Chen, G. H., Sun, J., Dai, Y. J., & Dong, M. (2012).** Determination of nicotinyl pesticide residues in vegetables by micellar electrokinetic capillary chromatography with quantum dot indirect laser-induced fluorescence. *Electrophoresis*, 33(14), 2192-2196.

- 32 Chen, M., Tao, L., Collins, E. M., Austin, C., & Lu, C. (2012).** Simultaneous determination of multiple phthalate metabolites and bisphenol-A in human urine by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography B*, 904, 73-80.
- 33 Chowdhury, A., Pradhan, S., Saha, M., & Sanyal, N. (2008).** Impact of pesticides on soil microbio-logical parameters and possible bioremediation strategies. *Indian Journal of Microbiology*, 48, 114–127. [CrossRef](#)
- 34 Colazzo, M., Alonso, B., Ernst, F., Cesio, M. V., Perez-Parada, A., Heinzen, H., & Pareja, L. (2019).** Determination of multiclass, semi-polar pesticide residues in fatty fish muscle tissue by gas and liquid chromatography mass spectrometry. *MethodsX*, 6, 929-937.
- 35 Coly, A., & Aaron, J. J. (1994).** Photochemical–spectrofluorimetric method for the determination of several aromatic insecticides. *Analyst*, 119(6), 1205-1209.
- 36 Coly, A., & Aaron, J. J. (1998).** Fluorimetric analysis of pesticides: Methods, recent developments and applications. *Talanta*, 46(5), 815-843.
- 37 Darko, G., Akoto, O., & Oppong, C. (2008).** Persistent organochlorine pesticide residues in fish, sediments and water from Lake Bosomtwi, Ghana. *Chemosphere*, 72(1), 21-24.
- 38 Deardorff, T., Karch, N., & Holm, S. (2008).** Dioxin levels in ash and soil generated in Southern California fires. *Organohalogen Compounds*, 70, 2284-2288.
- 39 Devillers, J., Farret, R., Girardin, P., Rivière, J.L. et Soulas, G. 2005.** Indicateurs pour évaluer les risques liés à l'utilisation des pesticides. Éditions TEC & DOC Lavoisier, 278 pages.
- 40 Diaw, P. A., Mbaye, O. M. A., Gaye-Seye, M. D., Aaron, J. J., Coly, A., Tine, A., ... & Oturan, M. A. (2014).** Photochemically-induced fluorescence properties of two benzoyl-and phenylurea pesticides and determination in natural waters. *Journal of fluorescence*, 24, 1319-1330.

41 Díez, M., Simón, M., Martín, F., Dorronsoro, C., García, I., & Van Gestel, C. A. M. (2009). Ambient trace element background concentrations in soils and their use in risk assessment. *Science of the total environment*, 407(16), 4622-4632.

earscirev.2013.08.009

42 Ekefan, E. ., & Eche, C. . (2013). Indigenous biopesticides use and biodiversity management. In *Proceedings of the 9th National Conference on Organic Agriculture in Nigeria, 11-15 November, 2013* (pp. 45–63).

43 Ernst, F., Alonso, B., Colazzo, M., Pareja, L., Cesio, V., Pereira, A., ... & Pérez-Parada, A. (2018). Occurrence of pesticide residues in fish from south American rainfed agroecosystems. *Science of the total environment*, 631, 169-179.

44 Esteve-Turrillas, F. A., Aman, C. S., Pastor, A., & De la Guardiã, M. (2004). Microwave-assisted extraction of pyrethroid insecticides from soil. *Analytica Chimica Acta*, 522(1), 73-78.

45 FAO & ITPS. 2015. Status of the World's Soil Resources (SWSR) - Main Report. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental

46 FAO & ITPS. 2015. Status of the World's Soil Resources (SWSR) - Main Report. Rome, Italy, Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils. (also available at <http://www.fao.org/3/a-i5199e.pdf>).

47 Farajzadeh, M. A., & Khoshmaram, L. (2013). Air-assisted liquid–liquid microextraction-gas chromatography-flame ionisation detection: A fast and simple method for the assessment of triazole pesticides residues in surface water, cucumber, tomato and grape juices samples. *Food chemistry*, 141(3), 1881-1887.

48 Fatoki, O. S., & Awofolu, R. O. (2003). Methods for selective determination of persistent organo-chlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection. *Journal of Chromatography A*, 983(1-2), 225-236. [CrossRef](#)

- 49 Fixen, P. E., Bruulsema, T. W., Jensen, T. L., Mikkelsen, R., Murrell, T. S., Phillips, S. B., ... & Stewart, W. M. (2010).** The fertility of North American soils, 2010. *Better Crops Plant Food*, 94(4), 6-8.
- 50 Food, A. O. (2011).** of the United Nations, and London, The State of the Worlds Land and Water Resources for Food and Agriculture (SOLAW) Managing Systems at Risk.
- 51 Fritz, J. S., & Macka, M. (2000).** Solid-phase trapping of solutes for further chromatographic or electrophoretic analysis. *Journal of Chromatography A*, 902(1), 137-166.
- 52 Galanopoulou, S., Vgenopoulos, A., & Conispoliatis, N. (2005).** DDTs and other chlorinated organic pesticides and polychlorinated biphenyls pollution in the surface sediments of Keratsini harbour, Saronikos gulf, Greece. *Marine pollution bulletin*, 50(5), 520-525.
- 53 Gavrilescu, M. (2005).** "Fate of pesticides in the environment and its bioremediation." *Engineering in Life Sciences*, 5(6): 497-526.
- 54 Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., ... & Ritsema, C. J. (2015).** Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. *International soil and water conservation research*, 3(1), 57-65.
gexplo.2006.07.006
- 55 Geylan, A. (2016).** *Determination of pesticide residues in molehiya (corchorus olitorius) grown in northern cyprus by using quechers method* (doctoral dissertation, near east university).
- 56 Gimeno, R. A., Aguilar, C., Marcé, R. M., & Borrull, F. (2001).** Monitoring of antifouling agents in water samples by on-line solid-phase extraction–liquid chromatography–atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 915(1-2), 139-147.

- 57 Gupta, A., Singh, U. B., Sahu, P. K., Paul, S., Kumar, A., Malviya, D., ... & Saxena, A. K. (2022).** Linking soil microbial diversity to modern agriculture practices: a review. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 19(5), 3141. [CrossRef](#)
- 58 Guzsány, V., Csanádi, J., & Gaál, F. (2006).** NMR study of the influence of pH on the persistence of some neonicotinoids in water. *Acta chimica slovenica*, 53(1), 52.
- 59 Hatrik S, Tekel J. (1996).** Extraction methodology and chromatography for the determination of residual pesticides in water. *J Chromatograph. A* 733:217–233.
- 60 Havlin, C., Parmentier, E. M., & Hirth, G. (2013).** Dike propagation driven by melt accumulation at the lithosphere–asthenosphere boundary. *Earth and Planetary Science Letters*, 376, 20-28.
- 61 Havlin, J. L. (2020).** Soil: Fertility and nutrient management. In *Landscape and land capacity* (pp. 251-265). CRC Press.
- 62 Hegazy, R. A., Abdelmotaleb, I. A., Imara, Z. M., & Okasha, M. H. (2014).** Development and evaluation of small-scale power weeder. *The Egyptian Journal of Agricultural Engineering*, 31(3), 703-728. [CrossRef](#)
- 63 Herrero-Hernández, E., Andrades, M. S., Álvarez-Martín, A., Pose-Juan, E., Rodríguez-Cruz, M. S., & Sánchez-Martín, M. J. (2013).** Occurrence of pesticides and some of their degradation products in waters in a Spanish wine region. *Journal of Hydrology*, 486, 234-245.
- 64 Hildebrandt, A., Guillamón, M., Lacorte, S., Tauler, R., & Barceló, D. (2008).** Impact of pesticides used in agriculture and vineyards to surface and groundwater quality (North Spain). *Water research*, 42(13), 3315-3326.
- 65 Hoornweg, D. & Bhada-Tata, P. (2012).** *What a waste. A Global review of solid waste management*. Knowledge papers. The World Bank. (also available at <http://documents.worldbank.org/curated/en/302341468126264791/pdf/68135-REVISEDWhat-a-Waste-2012-Final-updated.pdf>).

- 66 Hu, X., Zhou, Q., & Luo, Y. (2010).** Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environmental pollution*, 158(9), 2992-2998.
- 67 Hua, X., Wang, L., Li, G., Fang, Q., Wang, M., & Liu, F. (2013).** Multi-analyte enzyme-linked immunosorbent assay for organophosphorus pesticides and neonicotinoid insecticides using a bispecific monoclonal antibody. *Analytical Methods*, 5(6), 1556-1563.
- 68 Hussain, S., Devers-Lamrani, M., Spor, A., Rouard, N., Porcherot, M., Beguet, J., & Martin-Laurent, F. (2013).** Mapping field spatial distribution patterns of isoproturon-mineralizing activity over a three-year winter wheat/rape seed/barley rotation. *Chemosphere*, 90, 2499–2511. [CrossRef](#)
- 69 Iglesias-Jimenez, E., E. Poveda, M.J. Sanchez-Martin, and M. Sanchez-Camazano. (1997).** Effect of the Nature of Exogenous Organic Matter on Pesticide Sorption by the Soil. *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* 33:117-124.
- 70 Imfeld, G., Braeckevelt, M., Kuschik, P., Richnow, H.H., (2009).** Monitoring and assessing processes of organic chemicals removal in constructed wetlands. *Chemosphere* 74, 349–362. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2008.09.062>
- 71 Jablonowski, N. D., Hamacher, G., Martinazzo, R., Langen, U., Koepchen, S., Hofmann, D., & Burauel, P. (2010).** Metabolism and persistence of atrazine in several field soils with different atrazine application histories. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58, 12869–12877. [CrossRef](#)
- 72 Jablonowski, N. D., Modler, J., Schaeffer, A., & Burauel, P. (2008).** Bioaccessibility of environmentally aged ¹⁴C-atrazine residues in an agriculturally used soil and its particle-size aggregates. *Environmental Science & Technology*, 42, 5904–5910. [CrossRef](#)
- 73 Jablonowski, N. D., Schäffer, A., & Burauel, P. (2010).** Still present after all these years: Persistence plus potential toxicity raise questions about the use of atrazine. *Environmental Science and Pollution Research*, 18, 328–331. [CrossRef](#)

- 74 Jacobsen, C. S. (2014).** Agricultural soils, pesticides and microbial diversity. *Current Opinion in Biotechnology*, 27, 15–20. [CrossRef](#)
- 75 Jacobsen, C. S., & Van der, K. (2008).** Variation of MCPA, metribuzin, methyltriazine-amine and glyphosate degradation, sorption, mineralization and leaching in different soil horizons. *En-vironmental Pollution*, 156, 794–802. [CrossRef](#)
- 76 Jahn, R., Blume, H. P., Asio, V. B., Spaargaren, O., & Schad, P. (2006).** *Guidelines for soil description*. Fao.
- 77 Jiao, W., Xiao, Y., Qian, X., Tong, M., Hu, Y., Hou, R., & Hua, R. (2016).** Optimized combination of dilution and refined QuEChERS to overcome matrix effects of six types of tea for determination eight neonicotinoid insecticides by ultra performance liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Food Chemistry*, 210, 26-34.
- 78 Katagi, T. (2008).** "Photodegradation of pesticides on plant and soil surfaces." *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 194: 1-189.
- 79 Kishimba MA, Henry L, Mwevura H, Mmochi AJ, Mihale M, Hellar H. (2004).** The status of pesticide pollution in Tanzania. *Talanta* 64:48-53.
- 80 Köck-Schulmeyer, M., Olmos, M., d'Alda, M. L., & Barceló, D. (2013).** Development of a multiresidue method for analysis of pesticides in sediments based on isotope dilution and liquid chromatography-electrospray–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1305, 176-187.
- 81 Kookanaa, R.S., Simpson, B.W. (2000).** Pesticide fate in farming systems: Research and
- 82 Kvicalova, M., Doubravova, P., Jobanek, R., Jokesova, M., Ocenaskova, V., Suessenbekova, H., & Svobodová, A. (2012).** Application of different extraction methods for the determination of selected pesticide residues in sediments. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxi-cology*, 89, 21–26. [CrossRef](#)

- 83 Lakshmi A, (1993).** Pesticides in India: risk assessment to aquatic ecosystems. *Science of The Total Environment*, 134:243-253.
- 84 Lecomte, Paul. (1998).** Les sites pollués: traitement des sols et des eaux souterraines. Tec & Doc Lavoisier.
- 85 Lee, H., & Lee, Y. J. (2010).** A field scale study of serial treatment using slurping and in situ soil flushing to remediate an oil contaminated site. *Asian J. Chem*, 22, 1535-1549.
- 86 Li, X., Chen, J., He, X., Wang, Z., Wu, D., Zheng, X., ... & Wang, B. (2019).** Simultaneous determination of neonicotinoids and fipronil and its metabolites in environmental water from coastal bay using disk-based solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Chemosphere*, 234, 224-231.
- 87 Luo, Y., Wu, L., Liu, L., Han, C., & Li, Z. (2009).** Heavy metal contamination and remediation in Asian agricultural land. In *MARCO symposium*.
Mackay, D. : Multimedia environmental models : the fugacity approach, CRC press, 2001.
- 88 Mansour, M., E.A. Feicht, A. Behechti, K.W. Schramm, and A. Kettrup. (1999).** Determination photostability of selected agrochemicals in water and soil. *Chemosphere* 39:575-585.
- 89 Marín-Benito, J. M., Barba, V., Ordax, J. M., Andrades, M. S., & Sanchez-Martín, M. J. (2018).** Application of green compost as amendment in an agricultural soil: Effect on the behavior of tri-asulfuron and prosulfocarb under field conditions. *Journal of Environmental Management*, 207, 180–191. [CrossRef](#)
- 90 Martínez Vidal J. L., Gil García, M. D., Martínez Galera, M., & Lopez Lopez, T. (2002).** Determination of acetamiprid by HPLC-fluorescence with post-column photoderivatization and HPLC-mass selective detection. *Journal of liquid chromatography & related technologies*, 25(17), 2695-2707.
- 91 Masia, A., Vásquez, K., Campo, J., & Picó, Y. (2014).** Assessment of two extraction methods to determine pesticides in soils, sediments and sludges. Application to the Turia River Basin. *Journal of Chromatography A*, 1378, 19–31. [CrossRef](#)

92 Masiá, A., Vásquez, K., Campo, J., & Picó, Y. (2015). Assessment of two extraction methods to determine pesticides in soils, sediments and sludges. Application to the Túrria River Basin. *Journal of Chromatography A*, 1378, 19-31.

93 Mbaye, M., Gaye Seye, M. D., Aaron, J. J., Coly, A., & Tine, A. (2011). Application of flow injection analysis—photo-induced fluorescence (FIA-PIF) for the determination of α -cypermethrin pesticide residues in natural waters. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 400, 403-410.

94 Mbaye, M., Gaye Seye, M. D., Coly, A., Tine, A., & Aaron, J. J. (2009). Usefulness of cyclodextrin media for the determination of α -cypermethrin by photochemically induced fluorescence: analytical applications to natural waters. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 394, 1089-1098.

95 Mbaye, O. M. A., Seye, M. G., Coly, A., Tine, A., Oturan, M. A., Oturan, N., & Aaron, J. J. (2013). Photo-induced fluorescence properties of the propanil herbicide and analytical usefulness. *Microchemical Journal*, 110, 579-586.

96 Mengel, K., Kirkby, E. A., Kosegarten, H., & Appel, T. (2001). The soil as a plant nutrient medium. *Principles of plant nutrition*, 15-110.

97 Mesnage, R., Defarge, N., Spiroux de Vendômois, J., & Séralini, G. E. (2014). Major pesticides are more toxic to human cells than their declared active principles. *BioMed research international*, 2014(1), 179691.

98 Mirsal, I. (2008). *Soil Pollution: Origin, Monitoring & Remediation*. Springer Science & monitoring. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 31(11-14), 1641-1659.

99 Moreno-González, D., Alcántara-Durán, J., Gilbert-López, B., García-Reyes, J. F., & Molina-Díaz, A. (2017). Matrix-effect free quantitative liquid chromatography mass

spectrometry analysis in complex matrices using nanoflow liquid chromatography with integrated emitter tip and high dilution factors. *Journal of Chromatography A*, 1519, 110-120.

100 Morin, C. (2002). Marché et distribution des produits phytosanitaires. *Pesticides et protection phytosanitaire dans une agriculture en mouvement*. Paris: ACTA, 413-420.

101 Moros, J., Armenta, S., Garrigues, S., & de la Guardia, M. (2007). Comparison of two vibrational procedures for the direct determination of mancozeb in agrochemicals. *Talanta*, 72(1), 72-79.

102 Muhammad, M., Bibi, F., Khan, H., Ali, F., Khan, S., & Khan, A. A. (2023). Highly sensitive and simple fluorescence-based method for trace level residue determination of pinoxaden in agricultural and environmental samples: Experimental and DFT study. *Microchemical Journal*, 193, 109248. [CrossRef](#)

103 Negadi, M., Hassani, A., Hammou, M. A., Dahmani, W., Miara, M. D., Kharytonov, M., & Zhukov, O. (2018). Diversity of diatom epilithons and quality of water from the subbasin of Oued Mina (district of Tiaret, Algeria). *Ukrainian Journal of Ecology*, 8(1), 103-117. [CrossRef](#)

104 Ni, H. G., Zeng, H., & Zeng, E. Y. (2011). Sampling and analytical framework for routine environmental monitoring of organic pollutants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 30(10), 1549-1559.

105 OULBACHIR, K. (2010). *Ecologie microbienne des sols sous différents compartiments granulométriques et différents étages bioclimatiques* (Doctoral dissertation, Université d'Oran1-Ahmed Ben Bella).

106 Orlikowska, A., Fisch, K., & Schulz-Bull, D. E. (2015). Organic polar pollutants in surface waters of inland seas. *Marine Pollution Bulletin*, 101(2), 860-866.

107 Paradaa, J., Rubilar, O., Diez, M.C., Cea, M., Sant'Ana da Silva, A., & Rodríguez-Rodríguez, C.E. (2019). Combined pollution of copper nanoparticles and atrazine in soil:

Effects on dissipation of the pesticide and on microbiological community profiles. *Journal of Hazardous Materials*, 361, 228–236. [CrossRef](#)

108 Plimmer, J.R., (1990). Pesticide loss to the atmosphere. *Am. J. Ind. Med.* 18, 461–466.

109 Podolský, F., Ettler, V., Šebek, O., Ježek, J., Mihaljevič, M., Kříbek, B., ... & Nyambe, I. (2015). Mercury in soil profiles from metal mining and smelting areas in Namibia and Zambia: distribution and potential sources. *Journal of soils and sediments*, 15, 648–658. Res. Int. <https://doi.org/10.1155/2014/179691>

110 Ramade, f. (2009). Sur les traces de DARWIN: les GALÁPAGOS. *LAVE. Liaison des amateurs de volcanologie européenne*, (141), 18-29.

111 Ranz, A., Eberl, A., Maier, E., & Lankmayr, E. (2008). Microwave-assisted derivatization of acidic herbicides for gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1192, 282–288. [CrossRef](#)

112 Rhoades, J. D. (1996). Salinity: Electrical conductivity and total dissolved solids. *Methods of soil analysis: Part 3 Chemical methods*, 5, 417-435.

113 Richards, L. A. (Ed.). (1954). *Diagnosis and improvement of saline and alkali soils* (No. 60). US Government Printing Office.

114 Rolland, P. (1988). Le système des grandes tourbières équatoriales. *Ann. Géographie*, (97), 544.

115 Scheyer, A. (2004). *Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère. Application à l'étude des variations spatio-temporelles des concentrations dans l'air et dans les eaux de pluie.* Université Louis Pasteur de Strasbourg. Thèse de Doctorat. p.273.

116 Sharma, D., Nagpal, A., Pakade, Y. B., & Katnoria, J. K. (2010). Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review. *Talanta*, 82(4), 1077-1089.

- 117 Suteu, D., Rusu, L., Zaharia, C., Badeanu, M., & Daraban, G.M. (2020).** Challenge of utilization vegetal extracts as natural plant protection products. *Applied Sciences*, 10, 8913. [CrossRef](#)
- 118 Tang, W., Zhou, F., Chen, J., & Zhou, X. (2014).** Resistance to ACCase-inhibiting herbicides in an Asia minor bluegrass (*Polypogon fugax*) population in China. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, 108, 16-20. [CrossRef](#)
- 119 Tasli, S., Patty, L., Boetti, H., Ravanel, P., Vachaud, G., Scharff, C., ... & Tissut, M. (1996).** Persistence and leaching of atrazine in corn culture in the experimental site of La Côte Saint André (Isère, France). *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, 30, 203-212. [CrossRef](#)
- 120 Temme, A. J. A. M., et Verburg, P. H. (2011).** Cartographie et modélisation de l'évolution de l'intensité agricole en Europe. *Agriculture, écosystèmes et environnement*, 140(1-2), 46-56.
- 121 Tiryaki, O., & Temur, C. (2010).** The fate of pesticide in the environment. *J. Biol. Environ. Sci.*, 4 (10), 29-38.
- 122 Truman, C.C., R.A. Leonard, and F.M. Davis. (1998).** Gleams-TC: A two-compartment model for simulating temperature and soil water content effects on pesticides losses. *Soil Science* 163:3
- 123 Uddin, R., Iqbal, S., Khan, M. F., Parveen, Z., Ahmed, M., & Abbas, M. (2011).** Determination of pesticide residues in rice grain by solvent extraction, column cleanup, and gas chromatography-electron capture detection. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 86, 83-89.
- 124 US. EPA, Office of prevention, pesticides and toxic substances. 1996.** «Ecological effects test guideline OPPTS 850.3020 Honey bee acute contact toxicity». En ligne. 8 p. <http://www.epa.gov/opptsfrs/publications/OPPTS_Harmonized!850_Ecological_Effects_Test_Guidelines/Drafts/850-3020.pdf>. Consulté Je 2 janvier 2007.

- 125 Wainwright, M. (1978).** A review of the effects of pesticides on microbial activity in soils. *Euro-pean Journal Soil Science*, 29, 287–298. [CrossRef](#)
- 126 Watanabe, E., Miyake, S., & Yogo, Y. (2013).** Review of enzyme-linked immunosorbent assays (ELISAs) for analyses of neonicotinoid insecticides in agro-environments. *Journal of agricultural and food chemistry*, 61(51), 12459-12472.
- 127 Watanabe, E., Miyake, S., Baba, K., Eun, H., & Endo, S. (2006).** Immunoassay for acetamiprid detection: application to residue analysis and comparison with liquid chromatography. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 386, 1441-1448.
- 128 Watanabe, E., Yamasaki, T., Hirakawa, Y., Harada, A., Iwasa, S., & Miyake, S. (2018).** Organic solvent-free immunoassay for quantitative detection of neonicotinoid acetamiprid residues in agricultural products. *Analytical Methods*, 10(26), 3162-3169.
- 129 Wells, M. J. M. (1986).** Off-line Multistage Extraction Chromatography For Ultraselective Herbicide Residue Isolation. In *Proceedings of the Third Annual International Symposium on Sample Preparation and Isolation Using Bonded Silicas*, Analytichem International, Harbor City, CA, USA.
- 130 Xie, W., Han, C., Qian, Y., Ding, H., Chen, X., & Xi, J. (2011).** Determination of neonicotinoid pesticides residues in agricultural samples by solid-phase extraction combined with liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 1218(28), 4426-4433.
- 131 Xu, Q., Du, S., Jin, G. D., Li, H., & Hu, X. Y. (2011).** Determination of acetamiprid by a colorimetric method based on the aggregation of gold nanoparticles. *Microchimica Acta*, 173, 323-329.
- 132 Yadav, I. C., & Devi, N. L. (2017).** Pesticides classification and its impact on human and environment. *Environmental science and engineering*, 6(7), 140-158.
- 133 Yaduraju, N. T. (1994).** Influence of soil environmental factors on the efficacy of herbicides. *Soil Environment and Pesticides*, 265-292. [Direct Link](#).

134 Yaron, B., Dror, I., & Berkowitz, B. (2012). *Soil-subsurface change: chemical pollutant impacts*. Springer Science & Business Media.

135 Zemour, H. (2022). The sheep meat value chain in the Tiaret region [La chaîne de valeur de la viande ovine dans la région de Tiaret]. Doctoral dissertation, PhD Thesis, Faculty of Agronomic Sciences, University of Tiaret Algeria [Thèse de doctorat, Faculté des Sciences Agronomiques, Université de Tiaret, Algérie]. [Direct Link](#).

136 Zhang, Q., Wang, X., Li, Z., Jin, H., Lu, Z., Yu, C., ... & Zhao, M. (2018). Simultaneous determination of nine neonicotinoids in human urine using isotope-dilution ultra-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Environmental Pollution*, 240, 647-652.

137 Zhao, Z., Zeng, H., Wu, J., & Zhang, L. (2013). Organochlorine pesticide (OCP) residues in mountain soils from Tajikistan. *Environmental science: processes & impacts*, 15(3), 608-616.

138 Zimdahl, R. L. (2018). Agriculture's moral dilemmas and the need for agroecology. *Agronomy*, 8 (7), 116. [CrossRef](#)