



Analyse des Residus de Pesticides sur Pêches et Nectarines de la Region de Souss (Analysis of Pesticide Residues in Peaches and Nectarines in Region de Souss)

**Lhoucine Bazzi¹, Mohamed Errami², Rachid Salghi², Abderrahim Hormatallah³,
Abdelkader Zarrouk⁴, Hassan Zarrok⁵, Belkheir Hammouti⁴**

¹Laboratory of Establishment of Autonomous Control and Coordination of Export, 80000 Agadir, Morocco

²Laboratory of Environmental Engineering and Biotechnology, ENSA, University Ibn Zohr, PO Box 1136, 80000 Agadir, Morocco

³Laboratoire des pesticides, Institut Agronomique et Vétérinaire Hassan II, Complexe Horticole d'Agadir, Morocco

⁴CAE-URAC 18, Faculty of Science, University of Mohammed Premier, Po Box 717 60000 Oujda, Morocco

⁶Regional Institute for Applied Science Research, IRICA, E-13004 Ciudad Real, Spain

⁵Laboratory separation processes, Faculty of Science, University Ibn Tofail PO Box 242, Kenitra, Morocco.

Received 25 Aug 2012, Revised 16 Aug 2012, Accepted 16 Aug 2012

*Corresponding Author. r_salghi@yahoo.fr, Tel: +(212) 528228313, Fax: +(212) 528232007.

Abstract

35 samples of peaches and nectarines collected in the area of Souss Massa Valley (Morocco) were analyzed. The detected residue levels ranged from to 0.3 mg kg⁻¹ for carbendazime, from 0,006 to 0,210 mg kg⁻¹ for cyhalothrine, from 0.005 to 0.18 mg kg⁻¹ for bifenthrine, from 0.065 to 0.450 mg kg⁻¹ for iprodione, and from 0.21 to 1.040 mg kg⁻¹ for fludioxonil. European MRL for cyhalothrine in nectarines set in 0.200 mg kg⁻¹, was exceeded in 5 samples, and MRL for carbendazime set in 0.200 mg kg⁻¹ for nectarines was exceeded in 10 samples.

Keywords : Peaches; Nectarines; pesticides, carbendazime

Résumé

35 échantillons des fruits de la pêche et nectarine de la région de Souss Massa (Maroc) ont été analysés. Certaines matières actives ont été détecté à savoir le carbendazime (29%), de cyhalothrine (14%), de bifenthrine (9%), de l'iprodione (20%) et de fludioxonil (6%). La concentration des résidus de pesticides sur pêche et nectarine pour les différentes matières actives détectées varie entre 0,012 à 0,3 mg kg⁻¹ pour le carbendazime, de 0,006 à 0,210 mg kg⁻¹ pour le cyhalothrine, de 0,005 à 0,18 mg kg⁻¹ pour le bifenthrine, de 0,065 à 0,45 mg kg⁻¹ pour l'iprodione, de 0,21 à 1,04 mg kg⁻¹ pour le fludioxonil. Les non conformités sont enregistrés par la présence de carbendazime et de cyhalothrine.

Mots clés : Pêches; Nectarines; pesticides, carbendazime

Introduction

L'utilisation des pesticides est de plus en plus intégrée dans la conduite des cultures au Maroc. Ceci a contribué positivement à limiter les pertes dues aux ravageurs et à l'amélioration des rendements de la production. Cependant, la présence de ces substances à posteriori peut porter préjudice à l'environnement et à la qualité des produits consommés.

Le recours aux pesticides en agriculture comme facteur d'amélioration et de protection des rendements agricoles entraîne par ailleurs de façon quasi inévitable dans les aliments la présence de résidus qui malheureusement peuvent être à l'origine d'exposition.

Aujourd'hui dans la plupart des pays développés la présence de résidus de pesticides dans les aliments semble ne plus poser de problèmes graves en santé publique du fait de la prise de conscience des risques encourus, de la mise en place de dispositions législatives et réglementaires strictes pour une utilisation plus rationnelle des pesticides. Cependant, dans les pays en développement beaucoup d'efforts restent à faire pour une meilleure gestion des pesticides. Le Maroc exporte 1 421 tonnes de pêches et 1269 tonne de nectarines durant la campagne 2009/ 2010 selon l'Etablissement Autonome de Contrôle et de Coordination des Exportations.

La démonstration de l'efficacité d'un pesticide n'est pas suffisante afin de le recommander pour un usage commercial. Un pesticide et / ou ses métabolites ne doit pas laisser aucun résidu préjudiciable sur les parties comestibles de plantes [1-3]. Plusieurs études ont été consacrées à l'étude des résidus de pesticides dans les fruits [4-18].

Avec les nouvelles exigences de la réglementation de la communauté internationale, en particulier l'harmonisation des LMR des pesticides par l'Europe et le retrait de plusieurs matières actives du marché et la diminution des LMR pour certaines matières actives. Nous avons jugé opportun la réalisation d'une campagne d'analyse des résidus de pesticides dans les pêches et nectarines cultivé dans la région de Souss durant la campagne 2009-2010.

2) Matériels et méthodes expérimentales

2-1 Méthode d'extraction et de purification des pesticides sur pêches et nectarines.

2-1-1 Extraction liquide-liquide

L'extraction des pesticides à partir pêches et nectarines a été faite selon la méthode de Charles et al [19]. Elle consiste à peser 50 g d'échantillon broyé dans un bocal. On y ajoute 100 ml d'acétone et on homogénéise pendant 2 minutes. Le bocal bien fermé est porté sur une table d'agitation horizontale pendant deux heures. On décante le mélange obtenu sur un entonnoir garni d'un tampon de la laine de verre sans entraîner les parties solides. On ajoute dans le bocal 50 ml d'acétone et on agite à nouveau pendant deux minutes. On verse ce nouvel extrait sur l'entonnoir.

On verse dans une ampoule à décanter de capacité 1000 ml, 300 ml d'eau distillée et 30 ml d'une solution saturée en chlorure de sodium. On fait l'extraction par 70 ml de dichlorométhane. On agite pendant cinq minutes par le culbuteur. Après avoir laisser séparer les deux phases, on fait la décantation pendant au moins dix minutes pour éviter les émulsions. On soutire la phase inférieure constituée par le dichlorométhane et on la recueille dans un ballon muni d'un entonnoir garni d'un tampon de laine de verre surmonté de 2 cm d'épaisseur de sulfate de sodium. On extrait la phase aqueuse à nouveau par 70 ml de dichlorométhane. On agite pendant cinq minutes et on laisse décanter 10 min et on la recueille dans le même ballon. On lave l'entonnoir par 20 ml d'hexane qui favorise l'évaporation du dichlorométhane puis on évapore les filtrats à l'évaporateur rotatif sous vide à une température inférieure à 50°C enfin on reprend ensuite le résidu par 10 ml de la solution acétone/Hexane (10%/90%) pour être analysé par la chromatographie en phase gazeuse (CPG).

2-1-2 Purification

On lave la cartouche de type SI par 5 ml d'une solution acétone/hexane (60%/40%) puis par 5 ml d'hexane. On dépose 1 ml de la solution à purifier en suite on élue par 4 ml de la solution éther/hexane (60%/40%). La vitesse d'élution ne doit pas dépasser 10 ml/min. On injecte enfin 1µl de la solution dans la chromatographie en phase gazeuse.

2.2. Conditions chromatographiques

Les analyses chromatographiques ont été réalisées par un chromatographe de gaz de modèle 6890N Agilent Technologies équipé avec un port d'injection pour les colonnes capillaires avec ou sans division, un injecteur automatique, deux détecteurs à capture d'électron (μ ECD) et deux colonnes chromatographiques de type capillaire. L'injecteur est porté à une température de 250°C, alors qu'elle est de 80 ° C avec une vitesse de 15 ° C / min pour atteindre 250 ° C au niveau de four ou il y a deux colonnes capillaire à avoir HP-5 (5% de

copolymère de diphenyle- 95% diméthylpolysiloxane, longueur 25 m, diamètre intérieur 0,32 mm et l'épaisseur du film 0,52 µm) et HP-1701 (14%copolymère decyanopropylphényle

86%diméthylesiloxane; longueur 30 m, diamètre intérieur 0,32 mm et l'épaisseur du film 0,25 µm). Le détecteur est à 300 ° C. Le gaz vecteur est l'hélium de débit 2,6 mL / min, le gaz d'appoint est l'azote débit de 60 ml / min. Les données ont été acquises par un équipement contrôlé à l'aide d'un logiciel HP Chem-Station, piloté par ordinateur.

Deux colonnes de polarité différente sont utilisées, afin de séparer les différentes matières actives et de vérifier la présence de chacune d'elle. Dans chaque séquence, l'ordre d'injection des solutions standards et les échantillons à analyser est indiqué dans le tableau 1, dans le cas ou le nombre d'échantillons à analyser est supérieur à 10, ils sont validés par l'injection d'un contrôle de stabilité et de qualité interne à la fin de la même séquence.

Tableau 1: Ordre de la séquence d'injection des solutions standard et des échantillons.

<i>Numéro d'injection</i>	<i>Nom de la solution</i>
1	Hexane
2	Mélanges des standards à trois niveaux de concentrations
3	Echantillons
4	Contrôle de la stabilité et de qualité interne
5	Hexane

L'identification des pesticides se fait par rapport aux temps de rétention des standards injectés dans la même séquence que les échantillons. On accepte une variation du temps de rétention de 2,5% par rapport au temps de rétention du standard. La stabilité est vérifiée par l'injection, en fin de séquence, d'un mélange de solution étalon préparée à la limite de quantification dans les mêmes conditions que les solutions standard.

2.1-1 Méthode d'extraction de carbendazime

La méthode d'extraction de carbendazime a été décrite par AFNOR [20]. Elle consiste à prendre un échantillon de 25 g dans un flacon en verre de 500 ml à laquelle on ajoute 150ml (V1) d'acétate d'éthyle et 6 ml de solution d'hydroxyde de sodium 10%. On procède à l'homogénéisation du mélange par ultra turax pendant 30 secondes, après on ajoute 30g de sulfate de sodium, on continue l'homogénéisation du mélange pendant 3 min. On filtre le broyat à travers un entonnoir contenant la laine de verre sur monter par 20g de sulfate de sodium, on laisse reposer pendant 3 minutes. (Solution A).

On transfère 50 ml (V2) de la solution (A) dans une ampoule à décanter. On ajoute 10 ml de la solution d'acide chlorhydrique 0,1N, on agite l'ampoule pendant 2minutes, puis on laisse les couches se séparent. On draine la couche aqueuse inférieure dans une deuxième ampoule à décanter, puis on procède à nouveau l'extraction de la couche organique supérieure avec 10ml, puis 5ml de solution d'acide chlorhydrique 0,1N respectivement. On collecte toutes les phases aqueuses dans la deuxième ampoule à décanter, puis on jeter la phase organique. On ajoute 10 ml de la solution alcaline et 20 ml d'acétate d'éthyle aux couches aqueuses rassemblées, on agite l'ampoule pendant 2 minutes, puis on agite la couche organique supérieure avec 10 ml d'eau et ensuite on jete la couche aqueuse. On réduit la couche organique supérieure à environ 2 ml à l'aide de l'évaporateur rotatif puis par un faible courant d'azote on évapore l'acétate d'éthyle résiduel. On reprend le résidu par 5 ml (V3) de méthanol.

2-1-2 Condition chromatographique de carbendazime

Les analyses de carbendazime ont été réalisées par un chromatographe en phase liquide à haute performance de marque HP 1050. La phase mobile est un mélange de méthanol et solution tampon (60%/40%), le débit est 0,8 ml/min, colonne en acier inox de type C18 de longueur 250 mm et de diamètre intérieur 4,6 mm. Le détecteur fluorimétrique de marque HP 1046 sa Longueur d'onde d'excitation est de 285 nm est celle Longueur d'émission est 315 nm. Le détecteur UV son λ égale à 285nm. Le volume d'injection est 50µl.

2-2 Prélèvements des échantillons

Les échantillons sont prélevés de 60 stations de conditionnement des primeurs selon le protocole préconisé par la Direction Générale de la Concurrence de la Consommation et des Répressions des Fraudes de la France (D. G. C. C. R. F) pour le contrôle des résidus des pesticides. Elle consiste à prélever aléatoirement 30 pièces en différents points de 10 caisses (21).

3. Résultats et discussions

3.1 Performance de la méthode analytique

La complémentarité de l'analyse par CPG à détecteur μ ECD avec l'extraction liquide-liquide (ELL) et l'extraction en phase solide (EPS) est un excellent moyen pour la détermination des résidus des pesticides dans les échantillons de pêche et nectarines.

Les courbes d'étalonnage ont été effectuées avec des mélanges de tous les pesticides étudiés à des concentrations variant entre 10 et 200 ng mL⁻¹. Chaque solution a été injectée cinq fois. On remarque clairement que les produits testés présentent une bonne linéarité dans la gamme de concentration étudiée avec des coefficients de corrélation hautement significatifs ($R^2 \approx 0,999$). A titre d'illustration nous avons représenté sur les Figures (1-2), les courbes d'étalonnage de bifenthrine et de carbendazime

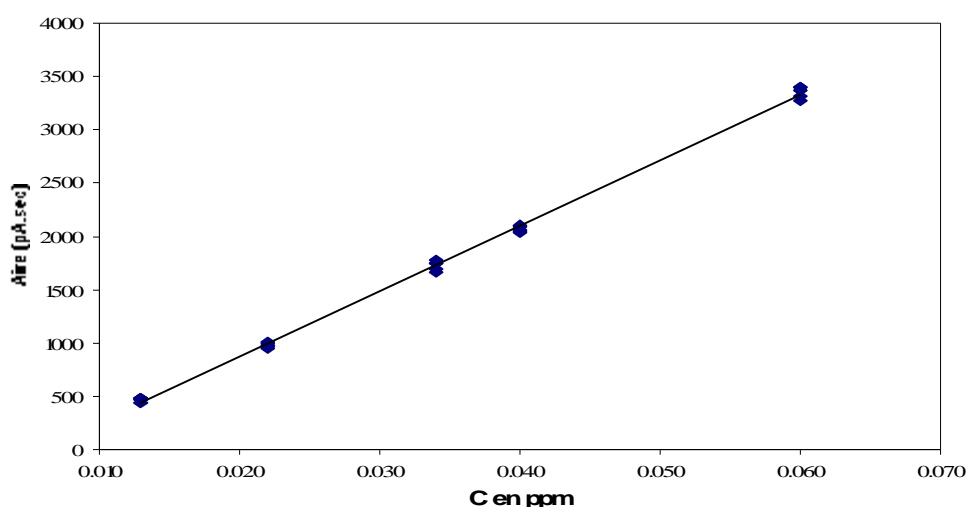


Figure 1: Courbe d'étalonnage de bifenthrine.

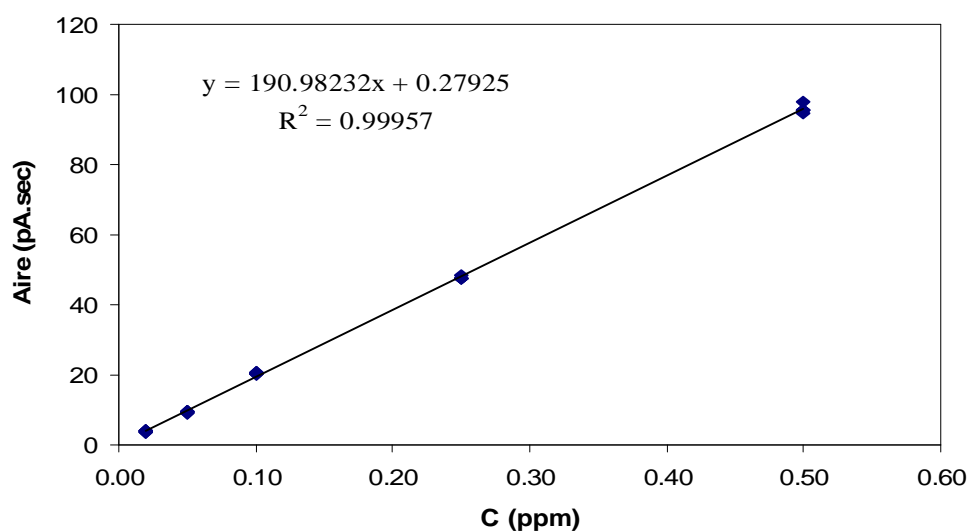


Figure 2 : Courbe d'étalonnage de carbendazime.

Les taux de recouvrement qui ont été obtenus varient entre 80% et 110%. Ils sont très satisfaisants et en bon accord avec les résultats rapportés pour la majorité de ces produits dans des travaux antérieurs [22 -23].

3-2 Analyse des résidus des pesticides sur pêche et nectarines

La figure 3 présente la fréquence de type des pesticides détectés sur pêche et nectarines durant la campagne 2009-2010. 35 échantillons des fruits ont été analysés.

D'après les résultats de la figure 3, nous constatons qu'il y a présence de carbendazime (29%), de cyhalothrine (14%), de bifenthrine (9%), de l'iprodione (20%), de fludioxonil (6%) et inférieure à l limite de détection (22%).

La concentration des résidus de pesticides sur pêche et nectarine pour les différentes matières actives varie entre 0,012 à 0,3 ppm pour le carbendazime, de 0,006 à 0,210 ppm pour le cyhalothrine, de 0,005 à 0,18 ppm pour le bifenthrine, de 0,065 à 0,45 pour l'iprodione, de 0,21 à 1,04 ppm pour le fludioxonil. Les non conformités sont enregistrés par la présence de carbendazime et de cyhalothrine [24]. (Tableau 2)

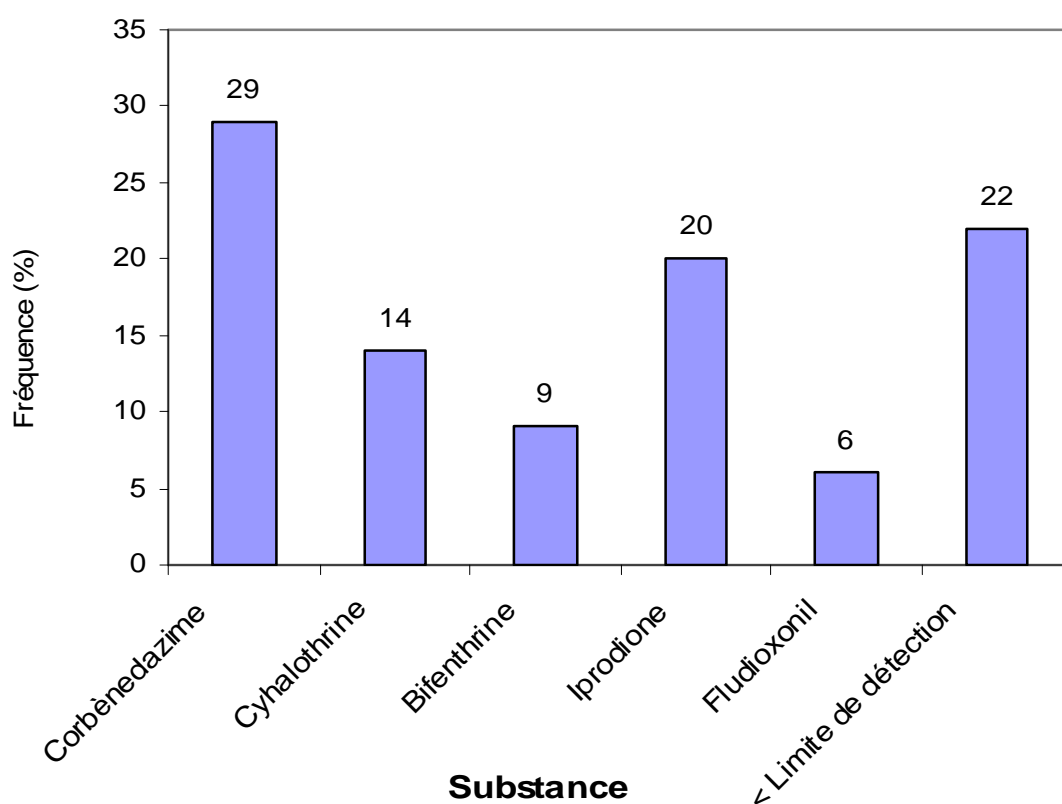


Figure 3 : Fréquence de type des pesticides détectés sur pêche et nectarines durant la campagne 2009-2010

Tableau 2 : Limites Maximales des résidus de pesticides dans la pêche-nectarine.

Substances actives	Nombre de détection	LMR UE en ppm
Carbendazime	10	0,2
Cyhalothrine	5	0,2
Bifenthrine	3	0,2
Iprodione	7	3
Fludioxonil	2	7,0

Conclusion

Les matières actives détectées sont : Carbendazime, Cyhalothrine, Bifenthrine, Iprodione, et Fludioxonil. Un déplacement des valeurs des LMRs (UE) ont été remarqué dans le cas de carbendazime et de cyhalothrine. Sur pêche-nectarine cultivée dans les conditions de la région de Souss Massa est très menacé par plusieurs ravageurs et champignons, pour cette raison cette culture a besoin d'une protection contre les menaces. En effet la présence des valeurs très élevées des résidus de pesticide dans les fruits de pêche-nectarine. L'utilisation intensive de pesticide sur pêche-nectarine nécessite un contrôle et une réduction de ces pesticides utilisés.

Les résultats obtenus de la réalisation du programme de surveillance d'analyse des résidus de pesticides présents dans les pêches et nectarines cultivées dans la région de Souss Massa au Sud du Maroc nous permettent de conclure que :

- sur 35 échantillons analysés, il y a présence de carbendazime avec un pourcentage de 29%, de cyhalothrine à 14%, de bifenthrine à 9%, de l'iprodione à 20% et de fludioxonil à 6%.
- Les non conformités concernent la présence de carbendazime et de cyhalothrine

Références bibliographiques

1. Antonious G.F., and Byers M.E. *J. Entomol. Sci.* 29 (1994) 441.
2. Antonious G.F., Snyder J. C. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 52 (1994) 141.
3. Antonious G.F. *J. Environ. Sci. Health.* 1995, 330, 377.
4. Id El Mouden O., Lemerhyeratte A., Zougagh M., Salghi R., Bazzi L., Hormatallah, A., Chakir A., Rios, A. *Ital. J. Food Sci.* 21(2009) 517
5. Bazzi L., Zougagh M., Salghi R., Hormatallah A., Lemerhyeratte A., Mihit M., Chakir, A. *Oriental Journal of Chemistry*, 25 (2009) 461.
6. Salghi R., Zerouali H., Zougagh M., Hormatallah A., Bazzi L., Chakir A., Rios A. *Arabian J. Chem.* 1(2008) 219.
7. Zougagh M., Bouabdallah M., Salghi R., Hormatallah A., Rios A. *J. Chromatography A* 1204 (2008) 56.
8. Zerouali E., Salghi, R., Hormatallah A., Hammouti B., Zine M.E., Bazzi L. *Phys. Chem. News.* 32 (2006)102
9. Salghi R., Hormatallah A., Boulaid M., and Bazzi L. *Phys. Chem. News*, 32 (2006) 70.
10. Zine E., Salghi R., Bazzi L., Hormatallah A., Ait Addi E., Ait Oubahou A., Chaabene H., *Fresen. Environ. Bull.*, 15(2006) 255.
11. Zerouali E., Salghi R., Hormatallah A., Hammouti B., Bazzi L., *Fresen. Environ. Bull.* 15 (2006) 267.
12. Bourri M., Salghi R., Bazzi Lh., Zarrouk A., Rios A., Zougagh M. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 89 (2012) 638.
13. Munoz J. A., Fernandez E.F., Aguso L.E. G., Casado A.G., Rodriguez L. C. *Talanta*, 60 (2003) 433.
14. Ito Y., Ikai Y., Oka H., Hayakawa J., and Kagami T. *Journal of Chromatography A.* 810 (1998) 81.
15. Lbeda C., Pico Y., Font G., Manes A. J. *Journal Of AOAC.* 1994 (77) 74.
16. Valenzuela A. I., Lorenzini R., Redondo M.J., Font G., *Journal of Chromatography A.* 839(1999) 101.
17. Fernandez M., Rodriguez R., Pico Y., Manes A. J. *Journal of Chromatography A.* 912(2001) 301.
18. Anastassiades M., Lehottay S.J. *Journal of AOAC.* 86 (2003) 412.
19. Charles R. W., Raymond THT. *The Pesticide Manual*, 9th edition, 1991, 212.
21. Havrard H., Direction Général de la Concurrence de la Consommation et de la Répression des Fraudes (DGCCRF), Note d'information N°1000 du 1/11/99 Paris, France.
22. Pico Y., Redondo M. J., Font G., Manes A. J. *Chromatography*, 693 (1995) 339.
23. Font G., Manes J., Molto J., Pivo Y., *J. Chromatography.* 642 (1993) 135.
25. Directive N° 2005/396/CE, February 23, 2005. EU Official Bulletin.
http://ec.europa.eu/sanco_pesticides/public/index.cfm