

## Chapitre 3 : Les résidus de pesticides

### 1. Définitions

Le terme de pesticide dérive de "Pest", mot anglais désignant tout organisme vivant (virus, bactéries, champignons, herbes, vers, mollusques, insectes, rongeurs, mammifères, oiseaux) susceptible d'être nuisible à l'homme et/ou à son environnement. Les pesticides, dont la traduction étymologique est "tueurs de fléaux" sont des molécules dont les propriétés toxiques permettent de lutter contre les organismes nuisibles.

Selon la définition de la FAO, un pesticide est "une substance utilisée pour neutraliser ou détruire un ravageur, un vecteur de maladie humaine ou animale, une espèce végétale ou animale nocive ou gênante au cours de la production ou de l'entreposage de produits agricoles.

Les pesticides, encore appelés produits phytopharmaceutiques sont donc toutes les substances chimiques naturelles ou de synthèse utilisées en agriculture pour contrôler les différentes sortes de nuisibles (pests) (maladies, ravageurs et mauvaises herbes) à l'exception des produits à usage médical et vétérinaire. Mais un certain nombre de produits peuvent être à usage mixte.

Les pesticides sont le plus souvent classés en fonction du ravageur visé (insecticides (insectes), acaricides (acariens), aphicides (pucerons), ovicides (oeufs), larvicides (larves), herbicides (plantes indésirables), fongicides (champignons), molluscicides (mollusques), hélicides (escargots), rodenticides (rongeurs), taupicides (taupes), corvicides (oiseaux), termicides (termites), les produits répulsifs...).

La définition de **résidu** ce terme s'applique non seulement aux reliquats de la substance active, mais aussi, le cas échéant, aux produits de métabolisation, de dégradation ou de réaction.

La **LMR** est un paramètre réglementaire que l'on pourrait assimiler à la quantité maximale de résidu d'un produit donné qui ne doit pas être dépassée dans une denrée alimentaire donnée.

La **DJA** est la dose qu'un individu peut ingérer chaque jour pendant toute sa vie sans qu'il en résulte d'inconvénient pour sa santé. Elle s'exprime en poids de substance par unité de poids corporel (ex : mg/kg).

## 2. Pourquoi utilise t'on les pesticides ?

Des pesticides sont utilisés :

\_ **En agriculture**, pour détruire ou combattre les ennemis des cultures. En effet, afin de conserver des cultures saines, les agriculteurs mènent une lutte incessante contre les insectes, champignons et maladies des plantes, ainsi que contre les mauvaises herbes qui les privent d'une partie de l'eau, des matières nutritives et de la lumière dont ont besoin les végétaux. Ceci permet donc une production agricole de qualité constante et la maîtrise des ressources alimentaires.

Des pesticides sont également utilisés pour les traitements des produits stockés tels que :

® les semences ou les céréales conservées dans les silos qui peuvent être altérés par des moisissures, des champignons ou encore détruits par certains insectes ;

® les fruits dont la conservation doit garantir les qualités sanitaires, gustatives et organoleptiques.

- **En sylviculture** lors de la production du bois.

- **Pour le désherbage des zones non cultivées.** ...

-**Pour le traitement** de bâtiments d'élevage, de matériel de stockage et de transport d'animaux, de matériel de laiterie ou encore de matériel vétérinaire.

-**Pour le contrôle de la santé humaine mondiale** et la lutte contre les vecteurs de maladies telles que la malaria ou le typhus, avec l'utilisation d'insecticides efficaces permettant d'enrayer les épidémies.

-**En horticulture**, pour empêcher l'action des ravageurs des plantes ornementales.

**3. Classification :** Il existe deux façons pour classer les pesticides : selon la **cible visée** et par leur **caractéristique chimique**.

**3.1. Selon la cible visée :** les insecticides, les fongicides, les herbicides.

**3.2. Selon les caractéristiques chimiques :** les organochlorées, les organophosphorées, les carbamates, les pyréthrinoides, les pyrimidines, les azoles et les triazoles.

## 4. Principales familles de pesticides utilisées dans les cultures fruitières et légumières

Les principales familles de pesticides utilisées en agriculture fruitière et légumière sont les fongicides, les herbicides et les insecticides.

## 4.1 Les fongicides

Très fréquemment employés contre les maladies cryptogamiques, les fongicides assurent une excellente protection contre le développement des champignons parasites et permettent l'obtention de plantes saines. On distingue deux grands groupes de fongicides : les fongicides minéraux et les fongicides organiques qui sont majoritairement des produits de synthèse.

### 4.1.1 Les fongicides minéraux

Parmi les **fongicides minéraux** on trouve :

#### \_ les fongicides à base de cuivre

Ce sont les plus nombreux et les plus fréquents. Le plus connu est la bouillie bordelaise, mélange de sulfate de cuivre, de chaux et d'eau. Il existe également des préparations à base d'oxychlorure de cuivre.

Les sels de cuivre agissent sur un très grand nombre de champignons qui sont responsables des tavelures, des mildious, chancres, et/ou pourriture grise.

#### \_ les fongicides à base de soufre

Les vapeurs de soufre pénètrent dans les cellules et entrent en compétition avec l'oxygène dans les chaînes respiratoires.

La qualité des soufres employés a une importance dans l'efficacité du traitement. On fait intervenir la finesse qui augmente la surface couverte et l'adhérence, la persistance, la densité qui doit être faible et enfin la fluence grâce à l'ajout d'un produit qui facilite l'épandage, améliore la répartition et accroît le pouvoir couvrant et

pénétrant. La toxicité de ce type de fongicide est presque nulle vis à vis de l'homme et des animaux.

Il existe 3 types de fongicides soufrés : les soufres triturés utilisés sous forme de poudre, les soufres sublimés obtenus par condensation des vapeurs et employés en poudrage et les soufres mouillables utilisés en pulvérisations qui contiennent 80% de soufre à l'état pur et qui sont rendus miscibles à l'eau par l'adjonction de d'agents mouillants.

\_ **Les fongicides à base de permanganate de potassium** : Ils agissent uniquement à titre curatif sur les oïdiums qu'ils détruisent par contact.

### 4.1.2 Les fongicides organiques

Les fongicides organiques sont arrivés sur le marché vers 1950, et se sont rapidement développés. Très efficaces, ils possèdent un large spectre d'action. Les fongicides organiques représentent un groupe important de molécules dont la structure chimique est variée.

Parmi les principaux il y a :

#### **4.1.2.1. Les carbamates**

- Les dérivés de l'acide carbamique et benzimidazolés .

A partir des années 1970, l'introduction du groupe des benzimidazolés a révolutionné le traitement de nombreuses maladies des plantes. Ce groupe comprend le bénomyl, le thiophanate-méthyl et le carbendazime (qui est aussi le principe actif des deux précédents). Les benzimidazolés ont une action inhibitrice sur la biosynthèse des microtubules et plus précisément sur la polymérisation de la tubulineH. De ce fait, ils inhibent la mitose du champignon (Hutson et Myamoto, 1998).

- Les dérivés de l'acide thiocarbamique et dithiocarbamique

Les dérivés de l'acide thiocarbamique constituent une famille chimique très importante du point de vue phytosanitaire. Ces fongicides ont en commun leur absence totale de phytotoxicitéH, une polyvalence assez grande et une faible écotoxicité (Index phytosanitaire, 2001). On trouve dans cette famille : le mancozèbe, le manèbe, le propinèbe, le zinèbe et le zirame.

- Les dithiocarbamates

Elles ont une action inhibitrice sur la respiration des champignons. Ils agiraient également par le biais d'espèces réactives de l'oxygène à l'origine d'un stress oxydant. Ce groupe est surtout représenté par le thirame.

#### **4.1.2.2. Les dérivés du phénol**

Ce groupe chimique, proche des dérivés du benzène est assez restreint. Son principal représentant est le dinocap qui agit sur la respiration (Index phytosanitaire, 2001). Le dinocap est phytotoxique si la température est supérieure à 35°C (Galet, 1999).

#### **4.1.2.3. Les dicarboximides**

- Les phtalimides

Ces molécules ont une action sur la respiration du champignon. Les principaux représentants sont le captane et le folpel. Le folpel est un fongicide de contact multi-site homologué sur la vigne contre le mildiou, l'excoriose et le rougeot parasitaire.

- Les imides cycliques

Ces molécules causent des désordres dans les cellules du champignon spécialement quand celui-ci croît et se multiplie (Hutson et Miyamoto, 1998). L'iprodione, le procymidone et la vinchlozoline sont les plus utilisés.

#### **4.1.2.4. Les amides et amines**

- Les anilides

Les fongicides de cette classe ont une action sur les Basidiomycètes. Ils inhibent la respiration du champignon par inhibition de la succinate déhydrogénase. Le carboxine et le flutolanil sont utilisés

pour le traitement des plants et des semences, le mépronil sert au traitement du sol et des parties aériennes de la laitue ou de la scarole.

- Les phénylamides

Cette classe, qui comprend le bénomyl utilisé dans le traitement des parties aériennes de la tomate et de l'oignon contre le mildiou, et le métomyl pour traiter par exemple les parties aériennes des carottes contre la maladie de la bague ou de la tache ou sur les parties aériennes du cornichon ou du concombre contre le mildiou, tient une position importante dans le contrôle des attaques dues aux Oomycètes, pour lesquels de nombreux autres groupes sont peu efficaces.

#### **4.1.2.5. Les inhibiteurs de la biosynthèse des stérols**

Cette classe de fongicides agit sur les cellules du champignon en inhibant la synthèse des stérols. Ils ont un effet sur les attaques dues aux ascomycètes, aux basidiomycètes et aux champignons imparfaits mais ils n'ont pas d'activité sur les Oomycètes (Hutson et Miyamoto, 1998). Ils peuvent être utilisés lors de phénomènes de résistances aux benzimidazolés.

#### **4.1.2.6. Les anilinopyrimidines**

Ce groupe comprend le cyprodinil et le pyriméthanil utilisé contre le développement de la pourriture grise au niveau des parties aériennes du fraisier.

Leur mécanisme d'action est encore mal connu. Milling et Richardson (1995), rapportent que le pyriméthanil inhibe la sécrétion d'enzymes hydrolysantes et Masner et al. (1994) qu'il est possible qu'ils inhibent la biosynthèse de la méthionine.

#### **4.1.2.7. Les méthoxyacrylate et fongicides apparentés**

Ces produits ont été développés à partir de substances naturelles secrétées par des champignons de forêts. Le mode d'action de ces anti-fongiques est l'inhibition de la chaîne respiratoire du cytochrome b/c1 (Galet, 1999). Ce groupe est composé de l'azoxystrobine, du krésoxim-méthyl, de la picoxystrobine et de la trifloxystrobine.

### **4.2 Les insecticides**

Les trois plus grandes familles auxquelles appartiennent les insecticides organiques de synthèse sont

#### **4.2.1 Les organochlorés**

Les organochlorés sont des insecticides qui contiennent du carbone, de l'hydrogène et des atomes de chlore. Ces sont les insecticides les plus anciens même s'il persiste actuellement peu de substances actives encore autorisées.

\_ Les diphényles aromatiques, groupe d'organophosphorés les plus anciens comprennent le DDT, le DDD, le dicofol et le méthoxychlore.

Le DDT est probablement le plus connu des organochlorés, tant par rapport à son efficacité en tant qu'insecticide dans le contrôle des vecteurs de la malaria ou de la fièvre jaune par exemple, qu'à cause de sa rémanence et de ses effets nocifs sur les espèces non cibles. Son mécanisme d'action n'a jamais été clairement établi, mais des études ont montré qu'il était impliqué dans l'équilibre des ions sodium et potassium au niveau des axones neuronaux et qu'il empêchait alors la transmission de l'influx nerveux chez les insectes mais également chez les mammifères.

Le lindane, ou isomère  $\gamma$  de l'hexachlorocyclohexane, a également été longtemps utilisé dans de nombreux pays. C'est un insecticide neurotoxique dont les effets sont foudroyants. Il est encore utilisé dans de nombreux produits antiparasitaires à usage vétérinaire.

\_ Les cyclodiènes sont apparus après la seconde guerre mondiale. Parmi les formulations les plus connues et répandues on retrouve le chlordane, l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore ou l'endosulfan par exemple.

Ces insecticides agissent en bloquant les récepteurs  $\text{H}^+$  GABA (acide gamma-aminobutyrique) et empêchent alors l'entrée des ions chlorures au niveau neuronal. La plupart des cyclodiènes sont des insecticides persistants, stables dans les sols et peu photodégradables. A cause de leur caractère persistant, les cyclodiènes tels que le chlordane, l'heptachlore ou l'aldrine ont été utilisés dans les sols comme termiticides,

à des quantités assez élevées de manière à pouvoir assurer une protection contre ces insectes pendant près d'une cinquantaine d'années.

\_ Les polychloroterpènes dont le toxaphène est le plus connu sont des insecticides dont le mode d'action est proche de celui des cyclodiènes. Le toxaphène est relativement persistant dans les sols, mais sa volatilité est un atout. De plus, il est peu toxique pour les mammifères et les oiseaux chez qui il est rapidement métabolisé ; par contre il présente une toxicité importante chez les poissons.

#### **4.2.2 Les organophosphorés**

Les organophosphorés sont des pesticides utilisés en milieu agricole comme insecticides. Ils appartiennent à la famille chimique des anticholinestérasiques. Ce sont des esters de l'acide phosphorique dont les noms de substances actives sont le plus souvent identifiables par leur terminaison en "phos" ou en "thion". Les organophosphorés pénètrent dans la plante et ont soit une action de surface et ne sont pas véhiculés dans la plante, soit un effet systémique et diffusent dans la plante. Au niveau de l'insecte, la pénétration des organophosphorés peut se faire par contact,

digestion ou inhalation. Ce sont des molécules neurotoxiques qui bloquent l'activité enzymatique des acétylcholinestérases et empêchent ainsi la transmission de l'influx nerveux. Les organophosphorés sont très toxiques pour les vertébrés et la plupart des substances actives sont chimiquement instables.

On retrouve trois grands groupes d'organophosphorés :

- \_ les organophosphorés aliphatiques tels que le malathion, le diméthoate ou le dichlorvos,
- \_ les dérivés phényles tels que le parathion, le méthylparathion ou le profenofos et qui sont généralement plus stables que leurs congénères aliphatiques,
- \_ les hétérocycles dont le chlorpyrifos, le méthidathion et le phosmet font partie.

#### **4.2.3 Les carbamates**

Ce sont des insecticides dérivés de l'acide carbamique, qui agissent en inhibant l'activité enzymatique de l'acétylcholinestérase, inhibition qui peut être réversible dans certains cas. Le carbaryl est le carbamate le plus utilisé en raison de son spectre d'action très étendu pour les contrôles des insectes et en raison de sa faible toxicité chez les mammifères. Le carbofuran, l'aldicarbe, le carbosulfan ou encore le fénoxycarbe sont également des carbamates largement utilisés.

#### **\_ Les pyréthriinoïdes de synthèse**

Ils agissent sur le système nerveux central et périphérique des insectes en provoquant une excitation nerveuse répétée aux travers des pompes à sodium. On les considère donc comme des poisons axoniques. Ce sont des insecticides particulièrement efficaces, dont l'utilisation est très répandue, tant dans le domaine agricole qu'en milieu domestique.

### **4.3 Les herbicides**

Par souci de simplicité, les herbicides seront traités en fonction de leur mode d'application et de leur mode d'action.

#### **4.3.1 Les herbicides appliqués au niveau foliaire**

##### **- Les régulateurs de croissance**

Les substances actives de ces composés affectent la croissance des plantes en agissant sur la synthèse des protéines et la division cellulaire. En fait ces herbicides vont entraîner une croissance anormalement rapide des plantes pour arriver à leur sénescence. Les substances actives les plus connues et utilisées sont le 2,4-D, le dichloprope et le 2,4,5-T par exemple.

##### **- Les inhibiteurs de la synthèse d'acides aminés**

Parmi les herbicides qui altèrent la synthèse d'acides aminés aromatiques on retrouve le glyphosate qui est un herbicide de contact employé en post-levée sur les plantes annuelles, bisannuelles ou vivaces, les graminées...

#### **- Les destructeurs de la membrane cellulaire**

Les bypyridilium et les diphenyl esters sont les deux principales familles d'herbicides qui altèrent la membrane cellulaire, pénètrent dans le cytoplasme, sont métabolisés en peroxydes et en espèces radicalaires réactives responsables de stress oxydant. Parmi les substances actives qui agissent ainsi on retrouve le paraquat, le diquat ou le fomesafen.

#### **- Les inhibiteurs de la photosynthèse**

Les herbicides de la famille des triazines et des phénylurées agissent en interférant avec la photosynthèse ; les triazines bloquent la réaction de Hill et empêchent le transport des électrons, tandis que les phénylurées bloquent les réactions de photophosphorylation. L'atrazine, la simazine, la cyanazine ou encore le diuron et le linuron entrent dans cette catégorie d'herbicides.

### **4.3.2 Les herbicides appliqués au niveau du sol**

#### **- Les inhibiteurs de la division cellulaire**

Certains herbicides de la famille des dinitroanilines (dinitrobenzenamines) comme la trifluraline, la prodiamine ou la pendiméthaline agissent en inhibant les étapes de division cellulaire responsables de la séparation des chromosomes et de la formation de la paroi cellulaire au niveau des racines de la plante. Les conséquences étant un nombre de racines trop faible pour pouvoir correctement assurer la nutrition de la plante.

D'autres herbicides de la famille des thiocarbamates (butylate, cycloate, EPTC...) et de la famille des amides substituées (alachlore, métolachlore...) agissent en interférant avec la division cellulaire des tissus méristématiques, ils agissent donc sur les plantules après absorption racinaire et empêchent l'évolution vers la plante adulte.

#### **- Les destructeurs de pigments**

Le clomazone ou la norflurazon agissent sur les plantes en détruisant la chlorophylle, ce qui empêche ensuite la plante de pouvoir réaliser correctement la photosynthèse.



## **5. Méthode de recherche et de dosage des résidus de pesticides**

Afin de pouvoir évaluer le risque phytosanitaire encouru par le consommateur du fait de son alimentation , il apparaît indispensable d'établir des bilans de contamination des denrées alimentaires. Pour ce faire, des analyses de résidus vont être effectuées, à la fois sur matières premières (fruits, légumes, céréales, produits animaux) et sur produits transformés (pain, biscuits, conserves, plats cuisinés, boissons...) **tableau1**.

### **5.1 Méthodes analytiques**

Parmi les méthodes analytiques, il faut distinguer les méthodes monorésiduelles et les méthodes multirésiduelles.

Les premières, très spécifiques, serviront surtout à étudier le comportement d'un pesticide et de ses éventuels métabolites dans un milieu donné, tandis que les secondes permettront d'établir les bilans de contamination. **Le tableau 2** résume les principales caractéristiques de ces méthodes.

#### **5.1.1. Echantillonnage**

L'échantillonnage n'est pas en général réalisé par le laboratoire. C'est cependant une étape essentielle dans le processus analytique car il conditionne les résultats de l'analyse. Il doit être représentatif de la parcelle ou du lot étudié. La Commission des Essais Biologiques qui dépend de l'Association Française de Protection des Plantes (AFPP) publie à ce sujet des recommandations qui sont adaptées aux différentes cultures. Pour les contrôles officiels, les inspecteurs de la DGCCRF disposent de méthodes d'échantillonnage adaptées à chaque denrée alimentaire (voir « sites et adresse utiles »).

Les conditions de transports doivent également garantir l'intégrité de l'échantillon : emballage adapté, chaîne du froid, ...

#### **5.1.2 Préparation de l'échantillon**

A partir de l'échantillon reçu, il faut tout d'abord éliminer les parties non comestibles ou non utilisées lors des processus de transformation. Ceci est codifié par la réglementation en vigueur. Ensuite la totalité de l'échantillon ou une partie seulement, (méthode des quarts opposés par exemple) est broyée et homogénéisée de sorte que le prélèvement d'une partie adéquate pour l'extraction soit représentatif de l'échantillon de départ.

##### **1- Extraction**

Le but de cette opération est de séparer la ou les substances actives et leurs éventuels métabolites de la matrice à étudier. L'extraction doit être aussi complète que possible (rendement supérieur à 80%),

ne pas induire de modification de la molécule de départ et être sélective, c'est à dire extraire au mieux la molécule avec un minimum de composants de la matrice.

Le choix du solvant (pureté, polarité, viscosité, miscibilité à l'eau, réactivité, toxicité) et de la méthode d'extraction sont donc très importants.

On distingue les techniques:

**-Avec solvant :**

- Soxhlet,
- Kumagawa,
- Agitation,
- ASE,
- MASE (Microwave Assisted Solvent Extraction)

**- Sans solvant :**

- SFE,
- SPME,

**Le tableau 3** récapitulatif nous montre bien la complexité des méthodes d'extraction dont chacune présente à la fois des avantages mais aussi des inconvénients. Par conséquent, l'interprétation des résultats ne peut être fiable que lorsqu'elle est réalisée par des personnes compétentes en la matière. Les conclusions hâtives établies par du personnel non qualifié ne peuvent en aucun cas être prises au sérieux.

## **2- Purification**

La troisième phase de l'analyse consiste à débarrasser l'extrait des composés pouvant interférer lors du dosage des pesticides. On peut distinguer trois techniques de purification\_ liquide - liquide,\_ liquide - solide,\_ chromatographie par perméation de gel (**tableau4**).

## **3- Dosage**

Après extraction et purification, les pesticides sont déterminés et dosés le plus souvent avec des méthodes chromatographiques qui consistent en la séparation des composés sur une colonne suivie de l'identification et de la quantification de ceux-ci à l'aide d'un détecteur.

### **3.1. Chromatographie en phase gazeuse (CPG)**

Elle est utilisée pour le dosage de composés ayant une certaine volatilité. La séparation des divers composés est réalisée au moyen de colonnes capillaires de longueurs variables (25 m à 50 m), diamètre interne (0,25  $\mu$ m à 1,5  $\mu$ m) avec des phases très peu polaires (type DB1, DB5) à moyennement polaire (type DB17, DB608) ou même très polaire (type DBwax).

La détection se fait généralement au moyen de détecteurs spécifiques :

- \_ capture d'électron (ECD) pour les produits organohalogénés tels que les organochlorés et les pyréthrinoides ;
- \_ photomètre de flamme (FPD) pour les organophosphorés et les organosoufrés ;
- \_ thermo-ionique (TID) pour les organoazotés et éventuellement les organophosphorés ;
- \_ coulométrique (Hall) pour les organochlorés (en mode chlore) ;
- \_ ou bien par couplage avec un détecteur de masse (SM).

Cette technique permet la détection simultanée de tous les produits analysables par CPG, avec cependant parfois des limites de détection plus importantes qu'avec les détecteurs spécifiques.

Le développement récent de la technique SM/SM permet, grâce à l'extraction et à l'ionisation d'un ion parent, d'obtenir des spectres de masse très simplifiés, de s'affranchir des interférences et d'atteindre de très faibles limites de détection.

### **3.2. Chromatographie en phase liquide (HPLC)**

Cette technique connaît un très fort développement. Elle est utilisée, entre autres, pour le dosage des composés non volatils, thermosensibles, et polaires. Les colonnes sont généralement en silice greffée avec des phases stationnaires C18 (phase inverse) et les solvants des gradients eau/méthanol ou eau/acétonitrile sont dans des gammes de pH de 3 à 9.

Les molécules sont détectées :

- \_ par détecteur UV à longueur d'onde variable ;
- \_ par détecteur à barette de diodes permettant une certaine identification de la molécule par obtention de son spectre d'absorption et comparaison avec ceux contenus dans une bibliothèque de spectres et la vérification de la pureté du pic (exemple des herbicides urées substituées) ;
- \_ par fluorescence, très spécifique mais d'usage limité aux molécules fluoresçant naturellement ou après dérivaison (exemple des insecticides de la famille des carbamates après dérivaison au mercaptoéthanol).

### **3.3. Couplage chromatographie-spectrométrie de masse**

La diversité des produits employés lors des traitements phytosanitaires, la diminution des doses et des réglementations de plus en plus strictes comme celle datant de mai 1999 et concernant les aliments pour bébé (fixation d'une LMR à 0,01 mg/kg quelle que soit la molécule) nécessitent l'utilisation de détecteurs permettant à la fois l'identification des molécules et leur dosage à l'état de traces.

### **3.4. Chromatographie gazeuse-spectrométrie de masse**

L'utilisation d'un détecteur de masse couplé à un chromatographe en phase gazeuse (CPG/SM) répond à ces exigences pour les produits volatils et non thermodégradables.

En effet, l'identification se fait en comparant le spectre de masse de chacun des produits présents dans l'extrait avec ceux contenus dans une bibliothèque. Des limites de détection et de quantification très basses ont pu être obtenues par l'emploi de la CPG/SM/SM qui permet, grâce à l'extraction et à l'ionisation d'un ion parent, d'obtenir des spectres simplifiés et de s'affranchir des interférences et du bruit de fond.

### **3.5. Chromatographie liquide-spectrométrie de masse**

Il est également possible de réaliser des couplages HPLC/SM grâce à l'apparition de nouvelles sources et même des couplages HPLC/SM/SM avec la trappe d'ion.

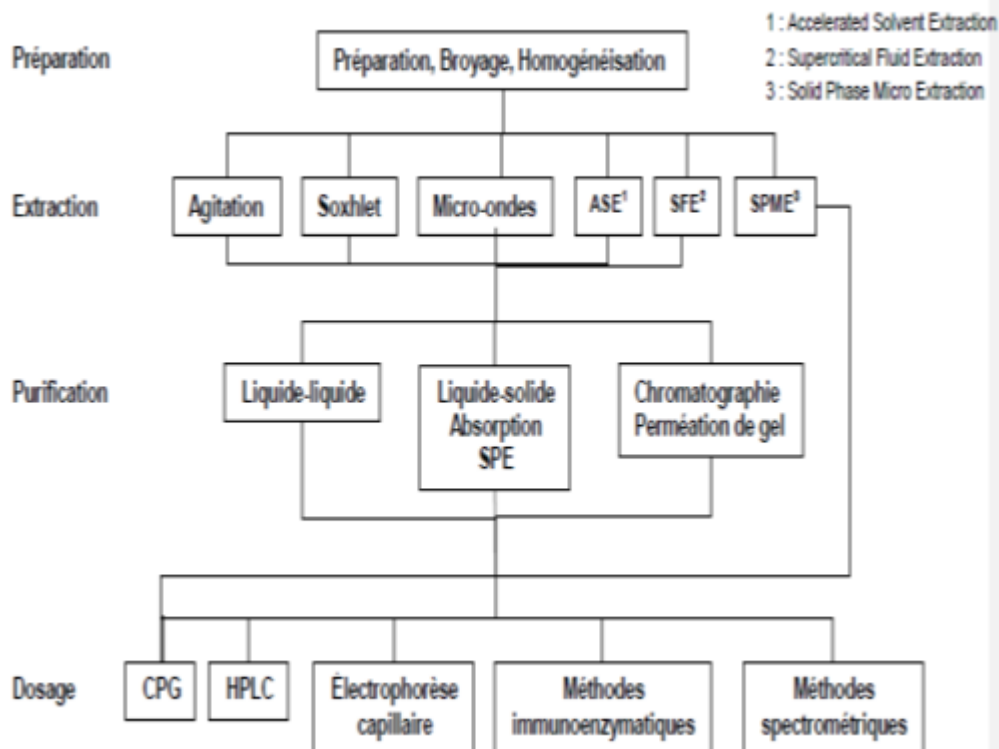
Il est donc maintenant envisageable d'avoir, comme en CPG, des méthodes multirésidus avec une purification simplifiée de l'extrait et un seul moyen de détection.

### **3.6. Autres méthodes**

Parmi les autres techniques utilisées pour le dosage des pesticides, on peut citer :

- \_ l'électrophorèse capillaire, qui s'apparente à la chromatographie en phase liquide et qui permet des développements intéressants pour les molécules polaires (phénoxyacides, diquat, paraquat) ;
- \_ les méthodes immunoenzymatiques, basées sur le principe antigène-anticorps. Elles peuvent servir soit à la purification des extraits (spécifique d'une molécule ou d'une famille de molécules) soit à des criblages car dans ce cas, les résultats doivent toujours être vérifiés par des méthodes de référence.

**Tableau 1 : Détection des résidus de pesticides**



**Tableau 2: Méthodes mon -résiduelles et multi -résiduelles.**

	Méthode monorésiduelle	Méthode multirésiduelle
Nombre de substance active	+	+++
Limite de détection	+	++
Interférences	+	++
Taux de récupération	+++	++

+ faible  
 ++ moyen  
 +++ important

**Tableau 3 : Méthodes d'extraction :Avantages et inconvénients.**

**TABLEAU 72 : Méthodes d'extraction : Avantages et Inconvénients**

METHODE	PRINCIPE	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Soxhlet Kumagawa	Lavage en continu de l'échantillon par du solvant propre	- recyclage du solvant - nombreuses méthodes validées	- longue (plusieurs heures) - difficilement automatisable - perte progressive des composés volatils
Agitation	Mise en contact de la matrice et du solvant par retournement, agitation magnétique ou manuelle	- réalisable à température ambiante ; conditions ... - possibilité d'extraire plusieurs échantillons à la fois	- assez longue - consommation de solvant élevée
MASE	Exposition de l'échantillon en présence de solvant à des micro-ondes. Expulsion sélective de polluants piégés dans les structures moléculaires.	- gain de temps - gain de solvant - extraction poussée	- mise au point des conditions - pas normalisée - extraction de résidus liés
ASE	Extraction des polluants par solvant en faisant varier température et pression	- automatisation : gain de temps - gain de solvant - extraction poussée	- mise au point des conditions - pas normalisée - extraction de résidus liés - prise d'essai limitée
SFE	Extraction des polluants à l'aide d'un fluide à l'état supercritique (changement d'état physique)	- automatisation - pas de solvant - purification en ligne	- mise au point des conditions - pas normalisée - coût de fonctionnement
SPME	Absorption des polluants sur fibre en silice fondue recouverte d'une phase absorbante Désorption directe dans l'injecteur du chromatographe en phase gazeuse	- automatisation - pas de solvant - préconcentration directe pour composés volatils et solutions aqueuses	- validation des méthodes - pas applicable aux produits non volatils ou non solubles dans l'eau - saturation de la fibre par un composé majoritaire

**Tableau4 :Techniques de purification :Avantages et inconvénients.**

**TABLEAU 73 : Techniques de purification : Avantages et Inconvénients**

PURIFICATION	CARACTERISTIQUES	APPLICATIONS	AVANTAGES	INCONVENIENTS
Liquide - liquide	Joue sur le pouvoir d'attraction d'un solvant par rapport à un autre sur les substances actives à analyser	<ul style="list-style-type: none"> <li>- composés apolaires (graisses, arômes, pigments) solubilisés dans des solvants peu polaires (hexane)</li> <li>- composés polaires (sucres, protéines) solubilisés dans l'eau</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- très versatile</li> <li>- grand choix de solvants</li> <li>- nombreuses méthodes validées</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- procédure longue</li> <li>- utilise beaucoup de solvant</li> <li>- non automatisable</li> </ul>
Liquide - solide A) Sur grande colonne B) SPE Solid Phase Extraction	Fondée sur l'interaction entre un composé dissous dans un solvant et une phase absorbante	Composés peu polaires (organochlorés, pyréthrinoides) facilement élués sur des phases telles que le florisil	<ul style="list-style-type: none"> <li>- grand choix de phase (B)</li> <li>- importante capacité d'absorption (A)</li> <li>- peu de solvant (B)</li> <li>- rapide (B)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- grande quantité de solvant (A)</li> <li>- non automatisable (B)</li> </ul>
Perméation de gel	Principe de l'exclusion - diffusion : séparation en fonction de la taille des molécules	<ul style="list-style-type: none"> <li>- petites molécules (dont les produits phytosanitaires) très retenues</li> <li>- grosses molécules (lipides) très peu retenues</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- absence d'absorption</li> <li>- très reproductible</li> <li>- automatisable</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- purification partielle</li> <li>- consommation de solvant importante</li> </ul>