

WATER CONTAMINATION BY PESTICIDES UNDER INTENSIVE PRODUCTION SYSTEM (GREENHOUSES), CASE OF BISKRA, ALGERIA

CONTAMINATION DES EAUX PAR LES PESTICIDES SOUS SYSTEME DE PRODUCTION INTENSIVE (SERRES), CAS DE BISKRA, ALGERIE

F. BETTICHE^(1,2), O. GRUNBERGER⁽³⁾, M. BELHAMRA⁽¹⁾

^(1,2)Laboratoire de Diversité des Ecosystèmes et Dynamiques des Systèmes de Production Agricoles en Zones Arides, université de Biskra/CRSTRA-Biskra, Algérie

⁽³⁾IRD, Laboratoire des Interactions Sol-Agrosystèmes-Hydrosystèmes (UMR-Lisah (INRA-IRD-SupAgro)) -Montpellier, France
farida.bettiche@gmail.com

ABSTRACT

Purpose : There is growing concern about vegetable safety and environmental contamination resulting from rapid development of greenhouse vegetable production in Ziban.

Materials and methods : This paper presents a study of water quality in relation to some pollutants such as pesticides and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) by comparing field surveys and multi-residue analysis method by chromatography (liquid and gas) and mass spectrometry detection mode. In addition, eight water samples from six boreholes, a well and intermittent Oued being located in six localities with high greenhouse surface area and production located in Biskra (Algeria) were analyzed.

Results and discussion : Only the surface water was marked by the detection of two fungicides: carbendazim (Benzimidazole) and propamocarb HCl (carbamate) and a PAHs: naphthalene at concentrations respectively of $0.058\mu\text{g l}^{-1}$, $0.047\mu\text{g l}^{-1}$ and $0.089\mu\text{g l}^{-1}$, however, below the international standards set for drinking water. Groundwater in the study areas was not contaminated by pesticides analysed, (N> 200 molecules) from which 24 substances were reported used by farmers in the surveys, and 25 were reported used and not measured including 10 considered important.

Conclusions : Special attention should be paid firstly to the control and monitoring of surface water quality located downstream of agricultural areas under intensive production system and secondly to potential contamination by the 10 substances not considered by the measuring methods (used in the study) but used by the farmers and found as contaminant in the literature.

KEY WORDS: Groundwater, surface water, pesticides, multi-residue analysis, contamination, greenhouse, Ziban.

RESUME

Objectif : Il y a une préoccupation croissante concernant la protection des cultures et la contamination de l'environnement résultant de l'évolution rapide de la production de légumes sous serre dans les Ziban.

Matériel et méthodes : Cette étude de la qualité de l'eau vis-à-vis de certains polluants tels que les pesticides et les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) en confrontant enquêtes de terrain et méthodes d'analyses en multi-résidus par chromatographie (liquide et gazeuse) et détection par spectrométrie de masse. En outre, huit échantillons d'eau provenant de six forages, d'un puits et d'un Oued intermittent se localisant dans six communes à fortes superficie et production sericole situées à Biskra (Algérie) ont été analysés.

Résultats et discussion : Seule l'eau de surface (Oued) a été marquée par la présence de deux fongicides : le carbendazime (Benzimidazole) et le propamocarb HCl (Carbamate) et d'un HAP : le naphthalène à des concentrations respectives de $0.058\mu\text{g l}^{-1}$, $0.047\mu\text{g l}^{-1}$ et $0.089\mu\text{g l}^{-1}$ inférieures, cependant, aux normes internationales fixées pour la qualité de l'eau potable. Les eaux souterraines dans les zones étudiées n'étaient pas contaminées par les polluants analysés, (N>200 molécules) dont 24 rapportées en usage par les enquêtes et 25 ont été signalées être utilisées et non mesurées dont 10 jugées importantes.

Conclusions : Une attention particulière devrait être apportée, premièrement au contrôle et suivi de la qualité des eaux superficielles se trouvant en aval de milieu agricoles sous système de production intensive et deuxièmement à la contamination potentielle par un cortège de 10 substances non considérées par les méthodes analytiques (utilisées dans cette étude) mais en usage par les exploitations agricoles, tout en étant signalées comme contaminantes par la littérature.

MOTS CLES: Eaux souterraines, eau de surface, pesticides, analyse en multi-résidus, contamination, serre, Ziban.

ملخص

الهدف: هناك قلق متزايد حول حماية المحاصيل والتلوث البيئي الناتج عن التطور السريع في إنتاج الخضار في البيوت المحمية في الزيبان.

المواد وطرق الدراسة: دراسة نوعية المياه مقارنة ببعض الملوثات مثل المبيدات الكيماوية و الهيدروكربونات العطرية متعددة الحلقات عن طريق مقارنة التحقيقات (الإستبيان) الميدانية وطريقة التحليل الكروماتوغرافي (اللونى) متعدد البقايا (السائلة والغازية) والكشف عن طريق قياس الطيف الكتلي. وبالإضافة إلى ذلك، ثمانية عينات للمياه من ستة آبار وبئر تقليدي وواد متقطع الجريان، كونها تقع في ستة مدن ذات مساحة وإنتاج كبيرين لمحاصيل الخضراوات المحمية الواقعة في بسكرة (الجزائر) تم تحليلها.

النتائج والمناقشة: تميزت فقط المياه السطحية (واد) بوجود اثنين من المبيدات الفطرية: جاريبيندازيم (بنزيميدازول) وپروپاموجارب حمض الهيدروكلوريك (الكرباتية) ومنتج واحد للهيدروكربونات العطرية المتعددة الحلقات: النفثالين في تركيزات 0.047 و 0.089 و 0.058 ميكروغرام / لتر على التوالي، ومع ذلك أدنى من المعايير الدولية الموضوعة لمياه الشرب. لم تكن المياه الجوفية في مناطق الدراسة ملوثة بالملوثات التي تم تحليلها (< 200 جزيء) منها 24 أعلن عنها في التحقيقات و 25 أعلن عنها و لم تحلل بما في ذلك 10 تعتبر هامة.

الاستنتاجات : ينبغي إيلاء اهتمام خاص أولاً إلى مراقبة ورصد جودة المياه السطحية الواقعة في مصب بيئة زراعية تحت نظام الإنتاج المكثف وثانياً للتلوث المحتمل من قبل موكب من 10 مواد غير مأخوذة بالاعتبار في الأساليب التحليلية المخبرية (المستخدمة في هذه الدراسة) ولكنها قيد الاستخدام من قبل المزارع، في حين ذكرت أنها ملوثات في عدة مراجع.

الكلمات المفتاحية: المياه الجوفية، المياه السطحية، المبيدات، التحليل متعدد البقايا، التلوث، دفيئة، الزيبان

1 INTRODUCTION

L'utilisation de pesticides à travers le monde a augmenté de façon spectaculaire au cours des deux dernières décennies, coïncidant avec les changements dans les pratiques agricoles et l'agriculture plus intensive (*Haarstad et al, 2012; Konstantinou et al, 2006*). Dans les tunnels l'usage des pesticides aurait un impact de 3 à 6 fois plus élevé en termes environnementaux et sur la santé humaine (*Boulard et al, 2011*). L'agriculture est actuellement à l'origine d'une pollution de l'eau préoccupante dans beaucoup de pays dont les pays méditerranéens (*OCDE, 2004 in Keddal & Yao N'dri, 2007*) où les pesticides utilisés dans la production agricole diffusent dans les eaux souterraines et de surface (*Gonzalez et al, 2012, Kouzayha et al, 2012*). En régions arides, les eaux souterraines sont nécessaires pour l'irrigation, (Antipolis, 2006) et le maintien de la qualité de ces eaux est un objectif essentiel.

En 2001, environ 800 matières actives pesticides dont 500 étaient utilisées en France et commercialisées par 8000 préparations (*IFEN, 2003 in Calvet et al., 2005*). En Algérie, plus de 480 substances actives sont enregistrées (*Ayad-Mokhtari, 2012*). Schreinemachers & Tipraqsa (2012) ont montré, qu'à surface égale, une augmentation de 1% de la production agricole est associée à une augmentation de 1,8% de l'utilisation de pesticides.

En Algérie, la région des Ziban produit le plus de primeurs maraîchères sous serre, avec une forte consommation d'intrants chimiques (fertilisants et pesticides). Parallèlement, cette région bénéficie de ressources en eau peu renouvelables dont on ignore la vulnérabilité vis-à-vis des micropolluants et spécifiquement des pesticides. À

notre connaissance, très peu de données existent, au niveau du sud de la méditerranée, en Algérie et dans la région des Ziban, concernant la contamination des eaux souterraines et les eaux superficielles par les pesticides en milieu serricole. Notre étude renseigne de manière préliminaire, la contamination par certains principes actifs de certains points d'eau se trouvant dans des zones à forte production maraîchère sous serre. Nous établissons par enquête une liste préliminaire des substances achetées et utilisées par les agriculteurs que nous confronterons aux résultats d'analyses multi-résidus.

2 MATERIELS ET METHODES

2.1 Présentation de la région d'étude

La wilaya de Biskra (Ziban) située dans le Sud-Est Algérien, est une région à vocation agricole : fin 2006, plus de 46% de la population active travaillait dans ce secteur (*ANAT, 2006*). La superficie serricole en 2012, représentait environ 37% des 9678 ha de la superficie maraîchère algérienne sous abris plastique et environ 43% de la production serricole nationale (*Ramdani et al, 2009; Bouammar, 2010*). Le recours abusif aux intrants chimiques de la part des agriculteurs est mis en évidence par *Drouiche et al (2013)*. Le Climat de la Wilaya est un climat semi-aride à aride, avec des précipitations annuelles moyennes de 150mm/an.

2.2 Enquêtes

Nous avons circonscrit notre étude à six des 33 communes que compte la wilaya. Ces six communes totalisaient en 2011/2012, 65% de la superficie agricole totale. Il s'agit, par surfaces décroissantes d'El Ghrous (EG, 680 ha), de Ain Naga (AN, 554ha), de Doucen (D, 363ha), de Sidi Okba (SO, 277ha), de Lioua (L, 253ha) et de M'Ziraa (MZ, 176ha) (*données DSA, 2013*). Sur le terrain, deux enquêtes sont menées, l'une auprès de six vendeurs de

produits phytosanitaires (PPS), l'autre auprès de six serristes. Les vendeurs de PPS localisés à MZ, SO, AN (Zab Est) et EG, D et L (Zab Ouest) ont été interviewés en début de campagne 2013/2014 (Novembre 2013) pour classer par importance des ventes, les substances actives (SA) vendues pour les serristes. D'autre part, 6 serristes (tirés au hasard) dans les 6 communes suscitées cibles des échantillonnages d'eau documentent les natures des PPS utilisés pendant la campagne 2013/2014, ou à défaut, ceux utilisés habituellement en maraîchage sous serre.

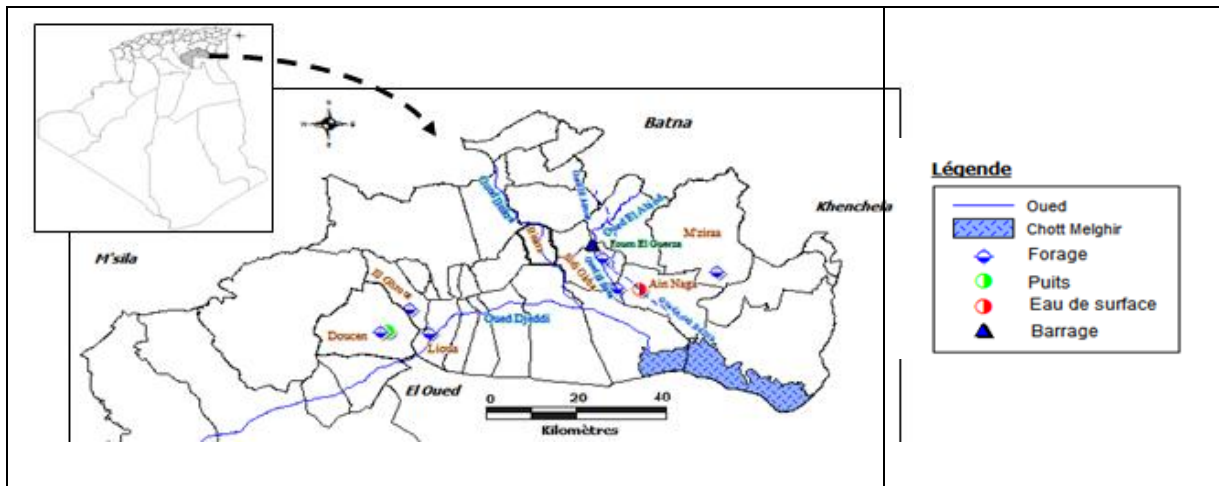


Figure 01: Localisation de la région d'étude avec points d'échantillonnages des eaux

2.3 Echantillonnage et analyse

2.3.1 Échantillonnage

Nous avons réalisé une campagne d'échantillonnage dans les eaux durant le mois de janvier 2014 après 5 mois de culture sous serres où plusieurs traitements pesticides ont été réalisés. Au total, 7 échantillons des eaux souterraines (6 forages et un puits traditionnel) et 1 échantillon d'eau superficielle (Fig.1) ont été prélevés : le 13 à AN (Mansouria), le 15 à D (Douice), le 20 à SO (Garta), le 26 à MZ (Bouatrous) et à AN : Oued El Biraz (OB) (Mansouria), le 27 à EG (Draa Elamri) et enfin le 30 à L (Mermoutha). Le second prélèvement de AN est du à l'opportunité de la présence d'eau dans un Oued intermittent traversant des zones agricoles situées à SO et AN. L'eau superficielle provient d'une eau stagnante dans un Oued qui coule lors des événements exceptionnels et/ou du fait de fuites du barrage de Foum El Guerza. Le prélèvement est direct si l'agriculteur est en train de pomper, dans le cas contraire, on échantillonne 15 mn après le démarrage de la pompe. L'échantillonnage se fait dans du verre ambré (1L) après rinçage à l'eau du prélèvement. Le transport se fait dans une glacière jusqu'au laboratoire où ils étaient congelés à -18°C.

2.3.2 Points de prélèvements

Les eaux des forages situés à MZ, AN, SO, EG, D, L à des profondeurs respectives de 250, 150, 100, 110, 60 et 100 m appartiennent à la nappe des sables (Mio-pliocène). Un puits échantillonné à Doucen (11m) correspond à la nappe phréatique (Quaternaire) (ANAT, 2003). Tous ces points d'eau sont dédiés à l'irrigation (au goutte à goutte); l'eau de forage de SO est signalée potable. Le paysage agricole comprend des serres (maraîchage : solanacées, cucurbitacées), du maraîchage de plein champs, des céréales (blé, orge) et des palmiers dattiers.

2.3.3 Analyse de pesticides en multi-résidus

Les méthodes multi-résidus permettent la diversité des substances recherchées avec des concentrations à l'état de trace ou ultra-trace (Briand, 2009; Vulliet et al, 2010). Les échantillons d'eau ont été analysés au LABOCEA (unité des polluants organiques) pendant le mois d'Octobre 2014. Le nombre total de molécules (pesticides, HAP, PCB) analysables était de 218 (étalons internes) : 81 et 137 en chromatographie liquide (LC) et gazeuse (GC) respectivement. En LC, l'échantillon après ajout d'un mélange d'étalons internes est acidifié par de l'acide formique et analysé directement par injection de 1 ml d'eau

en SPE/TQD (Solid phase extraction/Triple quadrupole detector).

La Chromatographie liquide (LC) de séparation est associée avec une détection par spectrométrie de masse en tandem, (MS-MS) alors que la Chromatographie gazeuse (GC) est couplée à un spectromètre de masse. L'analyse se fait en mode SIM (single ion monitoring).

Pour la GC, l'échantillon est extrait en 3 fois, les extractions sont réalisées au dichlorométhane et avec un mélange de dichlorométhane/acétate d'éthyle en milieu acide. La purification de l'extrait se fait sur du florisol et l'élution par du méthanol. La concentration de l'échantillon à 250 µl s'est faite au TurboVap après 2 rinçages. Le rendement des molécules est corrigé par l'utilisation des nombreux étalons internes ajoutés juste avant l'extraction.

3 RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Résultats des enquêtes (vendeurs de PPS et serristes) : Substances Actives (SA)

Les noms commerciaux des PPS indiqués par les vendeurs et les agriculteurs enquêtés ont abouti à un total de 49 SA organiques identifiées en référence à l'index des produits phytosanitaires (DPVCT, 2007) et aux deux bases de données : PPDB et BPDB. Il s'agit, selon usage, de 21 SA-insecticides, 4 SA-acaricides, 1 SA-insecticide-acaricide et 23 SA-fongicides plus 2 fongicides inorganiques : le soufre et l'hydroxyde de cuivre. Ces SA appartiennent à 24 familles chimiques dont les mieux représentées sont : les Carbamates (5SA), les Organophosphorés (5SA), les Triazoles (5SA), les Néonicotinoïdes (4SA), les Pyréthriinoïdes de synthèse (4SA) et avec 2 SA chacune, les familles suivantes : Avermectines, Benzimidazoles, Dicarboximides, Organochlorés et les Phénylamides. Les 14 familles restantes sont représentées par une seule SA chacune. Cependant, aucune SA herbicide n'a été renseignée vu que les serristes font surtout recours au binage et parfois au paillage plastique sur sol sous serre (ex. Site de MZ). Des différences d'appréciations entre vendeurs du Zab Est (ZE) et Zab Ouest (ZO) apparaissent pour les classements des insecticides, alors qu'un accord apparaît pour les classements des acaricides et fongicides (Tab.1). Les deux premières SA fongicides du classement, le carbendazime (Majestin) et le méthyl-thiophanate (Vapcotop, Pelt) appartiennent à la famille des Benzimidazoles. Selon la littérature, le carbendazime est le produit d'hydrolyse du méthyl-thiophanate et du bénomyl (Boudina et al., 2011). Bien que non rapporté par les

enquêtes, le bénomyl (Benzimidazole) est un fongicide proposé en Algérie contre l'oïdium et le botrytis (ITCMI, 2010) avec pour alternative deux SA qui figurent dans la liste des vendeurs : le propinèbe (Carbamate) et l'hexaconazole (Triazole). Alors que le propinèbe est autorisé en Europe, l'hexaconazole tout comme le bénomyl y sont interdits d'usage. Ces trois molécules sont présentes dans l'index Algérien des PPS. De plus, l'endosulfan (Organochloré sous le nom commercial de Thiodan), le méthomyl (Carbamate : Metomyl), l'amitraz (Formamidine : Mitac) et le dicofol (Organochloré : Rivafol) bien positionnées côté vente (enquête, novembre 2013) ont été parmi les 22 SA qui ont fait l'objet de retrait d'homologation en décembre 2013 selon la DPVCT. Néanmoins, cela n'a pas empêché leur usage, faute de circulation d'information ou à cause de l'achat préalable des PPS et/ou aux habitudes des agriculteurs.

Le nombre de SA rapporté par les vendeurs et/ou les serristes témoignent de l'importance de ses dernières dans le milieu serricole, le nombre limité d'enquêtés nous fait supposer que la liste des SA serait plus importante sur une population plus grande.

L'abamectine SA-insecticide-acaricide appartenant à la famille des Avermectines, sous ses différentes spécialités commerciales (Abamectine, Abanutina, Vapcom, ...) est la seule SA rapportée utilisée par tous les agriculteurs enquêtés (Tab.1). L'abamectine, l'emamectine benzoate (Avermectine : Proact, Proclaim) avec Le thiocyclam-hydrogène oxalate (Evisect) et le chlorantraniliprole (Diamides anthraniliques : Voliam Targo, Coragen) sont utilisés contre *Tuta absoluta*, mineuse de la tomate, l'un des ravageurs de tomate sous serre les plus craints par les serristes car causant des dégâts irréversibles notamment par ceux de AN, commune qui détenait le tiers de la superficie consacrée à cette culture au sein de la wilaya en 2010 (DSA, 2013 in Rekibi, 2015). Les agriculteurs enquêtés du ZE semblent utiliser jusqu'à trois fois plus de SA que leur homologues du ZO.

La majorité des SA utilisées (9/10) et non rapportées par les vendeurs l'ont été par les serristes appartenant au ZE. 5/9 représentaient des fongicides organiques. Les agriculteurs du ZO utilisent moins de formules fongicides que leurs homologues du ZE, car ces derniers ont un calendrier cultural plus précoce (semis dès mois d'août) avec des variétés de tomate comme Toufan. Un calendrier cultural du ZO plus tardif (Octobre) avec des variétés comme Dawson et Saha, rend, à priori, l'impact des maladies fongiques moins important.

Tableau 01: Classement par importance des substances actives analysées et non analysées. L'importance est généralement appréciée par le rang relatif des résultats d'enquêtes et des témoignages (Important = rang <10 et témoignages ≥ 50%) mais aussi selon la littérature

Les chiffres entre parenthèses représentent les rangs des SA attribué par les vendeurs du ZE et ZO respectivement, (un seul chiffre = accord). Les SA ne portant pas de chiffre n'ont été rapportée que sur témoignage d'un ou plusieurs serristes. Les dernières parenthèses représentent les communes où a été mentionnées les SA par les enquêtés

SA Analysées	Importantes	(7)Azoxystrobine ^{F,LC} ,(1)Carbendazime ^{F,LC} (AN),(6)Chlorothalonil ^{F,GC} ,(8-7)Cyperméthrine ^{I,GC} (AN,SO,L),(4-1)Endosulfan ^{I,GC} (AN), (9)Hexaconazole ^{F,GC} ,(7-6)Imidaclopride ^{I,LC} ,(9-4)Methomyl ^{I,LC} (AN), (2)Méthylthiophanate ^{F,LC} (AN,SO),(20-19)Propamocarbe ^{F,LC} , (4) TriadiménoI ^{F,GC} (MZ, AN, EG).
	Moins importantes	Bromuconazole ^{F,LC+GC} (SO),(14-12)Chlorpyriphoséthyl ^{I,GC} (SO,EG,L), (10)Cymoxanil ^{F,LC} (MZ), Cyprodinil ^{F,LC} (MZ), Deltamethrine ^{I,GC} (AN, SO),(12-17)Diazinon ^{I,GC} , (11) Difénoconazole ^{F,GC} (AN), Ethoprophos ^{I,GC} (EG), (19-20)Folpel ^{F,GC} , Iprodione ^{F,GC} (MZ), (10-11) Lambda-cyhalothrine ^{I,GC} ,(12)Metalaxyl ^{F,LC} ,(13-15) Thiaméthoxam ^{I,LC} .
SA Non analysées	Importantes	(5-8)Abamectine ^{I-A} (MZ, AN, SO, EG, D, L), (6-5) Acetamipride ^I (AN, SO, D), (2) Amitraze ^A (SO), (3-9) Chlorantraniliprole ^I (MZ), (1) Dicofol ^A (MZ, SO, L), (2-3)Emamectine benzoate ^I (MZ, D), (3) Hyméxazol ^F (MZ), (8) Mancozèbe ^F (MZ), (5) Penconazole ^F (MZ, AN), (1-2) Thiocyclam-hydrogène oxalate ^I (MZ, SO, EG).
	Moins importantes	(16) Bifenthrine ^I , (0-14) Buprofézine ^I , (15-13) Chlorpyriphos-méthyl ^I , Diafenthiuron ^I (SO), (4) Fenpyroximate ^A , Fludioxonil ^F (MZ), (13) Fosétyl alluminium ^F , (11-10) Indoxacarbe ^I (MZ, AN, L), (16-15) Manèbe ^F ,(14)Métalaxyl-M ^F (MZ),(5)Propargite ^A ,(17) Propinèbe ^F (AN, SO), Quinosol ^F (AN), Spinosad ^I (MZ), Thioclopride ^I (SO).

^{LC,GC} : Chromatographie liquide et gazeuse respectivement, ^{I,A,F} : Insecticide, Acaricide, Fongicide respectivement.

Parmi les substances importantes non analysées, la bibliographie indique que le mancozèbe (Carbamate) est susceptible de se signaler par des teneurs fortes en éthylène thiourée (ETU) ou en Mn et Zn dans les eaux de drainage (Melgar et al., 2008). L'abamectine, est avant tout piégée sur les sédiments et sa présence est difficilement détectable dans l'eau (même si elle reste très dangereuse pour les poissons)(Weston et al., 2013). Le dicofol, est lui couramment retrouvé dans les eaux de drainage (Pereira et al.,1996) comme l'acétamipride (Néonicotinoïde) dans les rivières en Australie (Sánchez-Bayo & Hyne, 2014) ou bien le penconazole (Triazole) en Italie (ISPRA, 2011). Ces molécules devront faire l'objet de suivis resserrés dans le futur et/ou de mesures sur les sédiments des Oueds. Le tableau 2 fait état des 3 substances mesurées supérieures au limite de quantification (LQ) détectées à Oued El Biraz (OB).

Les 7 échantillons d'eau souterraine étaient exempts des SA analysées du moins pour les 24 substances repérées en

enquêtes et analysées comme pour les 194 SA non repérées par enquête et analysée. Si une contamination existait, elle était inférieure aux LQ.

3.2 Résultats analytiques

Seul le point d'eau échantillonné à Oued El Biraz appelé encore Oued El Abiod a présenté des traces de SA. Cet Oued, s'étend sur une superficie de 1100 km², il est relativement court (156 km), courant de 1900 m d'altitude à son extrémité dans le Chott Melrhir (Ould Baba Sy, 2005). Parmi les 24 substances repérées en enquêtes pour lesquelles il y a eu une mesure, seules 2 SA ont eu des teneurs supérieures au LQ et 1 substance > LQ n'était pas annoncée par les enquêtes. 25 SA repérées en enquêtes sont non mesurées dont 10 jugées importantes (Tab.1) (limite analytique).

Enfin, 194 substances mesurées < LQ non repérées par enquêtes.

Tableau 02: Types et teneurs de pesticides et HAP détectés dans l'eau de surface

Site	Substance	Type	Teneurs	LQ	UE Limite**	Enquête
(OB)	Active		($\mu\text{g l}^{-1}$)	($\mu\text{g l}^{-1}$)	($\mu\text{g l}^{-1}$)	2013-2014
Ain Naga	Carbendazime	Fongicide	0.058	< 0.02	0,1	Présence
	Propamocarb HCl	Fongicide	0.047	< 0.02	0,1	Présence
	Naphtalène	HAP*	0.089	< 0.05	0,1	Absence

*Hydrocarbure Aromatique Polycyclique, LQ : Limite de Quantification, ** limite établie pour les concentrations individuelles dans l'eau potable et l'eau souterraine conformément à la législation de l'UE (2006/118 / CE)(Fait et al., 2010).

Les concentrations du carbendazime ($0.058 \mu\text{g l}^{-1}$) et du propamocarb ($0.047 \mu\text{g l}^{-1}$) (Tab.2) étaient en dessous des normes de $0.1 \mu\text{g l}^{-1}$ établies pour l'eau potable (il n'existe pas encore de normes-pesticides pour l'eau d'irrigation). Le naphtalène avec $0.089 \mu\text{g l}^{-1}$ approchait cette norme. Alors que le propamocarb est autorisé, Le naphtalène n'est pas applicable dans tous les pays européens et seul 6 pays utilisent encore le carbendazime (selon la PPDB). A l'heure actuelle, les deux fongicides sont toujours autorisés en Algérie.

Le carbendazime, (méthyle 2-benzimidazole carbamate), fongicide systémique de formule chimique ($\text{C}_9\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_2$) considéré comme un polluant des ressources en eau (Boudina et al., 2011) est utilisé dans de nombreux pays pour contrôler un large éventail de maladies fongiques dans les cultures (Chen et Zhou 2009 in Salghi et al., 2014), il est appliqué à plusieurs reprises, au cours d'une saison de croissance (Yunlong et al, 2009). Le propamocarb HCl (propyl 3-(diméthylamino)propylcarbamate hydrochloride) de formule chimique ($\text{C}_9\text{H}_{21}\text{ClN}_2\text{O}_2$) est un fongicide utilisé sur une grande variété de légumes et de fruits sous serre (Tomlin, 2003 in Yurtkuran & Saygi, 2013). Le naphtalène (HAP) (C_{10}H_8) est un insecticide et fongicide (Remillon, 2003 in Soleille, 2006). Cependant aucun des agriculteurs ou des vendeurs n'avait mentionné le nom du naphtalène ni

d'un produit pouvant en contenir, la question de la source se pose. Selon Donohue (2003) in Soleille (2006) le transport routier, la combustion du bois et de carburant fossiles, la fumée de tabac émettent du naphtalène.

La période d'échantillonnage (Janvier) qui survient après 4 à 5 mois de culture sous serre (Septembre-Janvier) côté ZE pendant lesquels les maladies cryptogamiques prospèrent le plus, est une circonstance favorisant pour détecter des fongicides d'origine agricole dans les eaux de surface. Le carbendazime était non seulement en tête des produits fongicides selon classement des vendeurs des Ziban (Est et Ouest) mais aussi indiqué par le serriste enquêté d'AN, commune par où passe OB. Le méthylthiophanate qui donne du carbendazime après hydrolyse et qui lui succède côté vente, est non seulement mentionné par les enquêtés de AN mais l'est aussi par ceux de SO, l'autre commune par où passe l'Oued. Le propamocarbe était classé en dernière et avant dernière position pour les vendeurs du ZE et ZO respectivement (Tab.1). Kreuger et al (2010) rapportent que, dans les six domaines de leur étude, deux fongicides : boscalid et propamocarbe ont été les seules substances trouvées (Tab.3). Le propamocarbe était également le seul fongicide détecté dans l'eau de surface (lac) dans les travaux de Yurtkuran & Saygi, (2013).

Tableau 03: Exemples de la Littérature des différentes concentrations détectées des deux molécules fongicides dans les eaux de surface et/ou souterraine sous différentes utilisations des terres

SA	Conc. ($\mu\text{g l}^{-1}$)	Région d'étude, Pays	Utilisation des terres	Références
Carben-dazime	0.697	Fleuve Llobregat (Catalogne, Espagne)	Vignoble, (Oct-Nov)	(Masiá et al, 2015) ES ¹
	Min : 0.2	Fleuve Traigue'n (Chili)	Céréales, foresterie, (Aût - Oct)	(Palma et al, 2004)ES
	Max : 4.5	Province de Raguse (Sud-Est de la Sicile)	CPC et Serriculture Tomate, aubergine, poivron et courgette (Fév- Aût)	(Licciardello et al, 2011)
	0.35			Es ² (5 Puits)
PropamocarbHCl	Fréquence 81,82%			
	4,5	Skåne (Nord et Nord Ouest de la Suède)	CPC et Serriculture Ornemental, tomate, concombre. (Jun – Oct)	(Kreuger et al, 2010)ES
	0.004-0.037	Lac Karabogaz, (nord Turquie)	Riz, maïs, blé et légumes	(Yurtkuran & Saygi, 2013)ES

Fév : Février, Jun : Juin, Aût : Août, Oct : octobre, Nov : Novembre, ¹Eau de Surface, ²Eau souterraine, CPC : Cultures de plein champ.

Nous avons remarqué que les trois SA, viennent dans un ordre décroissant en importance de volatilité et de persistance : naphthalène>carbendazime> propamocarb, ce qui s'accorde avec leurs teneurs trouvées par analyses, respectivement de 0.089, 0.058 et 0.047 $\mu\text{g l}^{-1}$.

Le naphthalène est le composé le plus volatil des HAP (Martinez et al, 2004). D'après Donohue (2003) in Soleille (2006) les rejets de naphthalène dans l'environnement ont lieu à plus de 90 % vers l'atmosphère, environ 5 % des rejets ont lieu vers l'eau et à peu près 2,7 % vers les sols. Une partie de ces rejets atmosphériques se retrouve dans l'eau et surtout sur les sols. Selon Arias-Estévez et al (2008) le sol est un élément clé pour les SA des pesticides retrouvées dans les eaux souterraines et de surface. Katsoulas et al (2012) rapportent qu'un sol sous serre était l'élément non-cible le plus exposé à recevoir environ 15% de la quantité totale de pesticide appliquée.

La solubilité du carbendazim est faible et il est modérément persistant. Il peut cependant persister dans le sol plus de 10 semaines au champ et 9 mois en laboratoire (Solel et al, 1979). De leur côté, Vlcek et Pohanka (2012) rapportent que le propamocarb est non persistant, et sa DT_{50} au champ est en éprouvette est de 10 à 30 jours, il est, cependant, hautement soluble dans l'eau et est stable à la photodégradation dans l'eau (Yurtkuran & Saygi, 2013).

De façon générale, les SA des pesticides atteignent le milieu aquatique par ruissellement direct, lessivage, l'élimination négligente des conteneurs vides, l'équipement de lavage et / ou déversements accidentels, (Konstantinou et al, 2006; Brock et al, 2006) la dérive de pulvérisation et le drainage (Yurtkuran and Saygi, 2013; Papadakis et al, 2015), l'érosion et les retombées atmosphériques (Gilliom, 2007). Nous soutenons d'autres part les travaux de Verro et al (2009) qui ont trouvé que les insecticides semblent présenter le plus haut niveau de risque pour l'écosystème à partir de la dérive, les fongicides présentent ce risque par ruissellement pendant des périodes considérables au sein de la saison de croissance. L'eau d'irrigation ne permettait pas un transport des micropolluants vers les eaux superficielles si le « goutte à goutte » est utilisé. Selon Solel et al (1979), la diffusion du carbendazime appliqué par goutte à goutte est limitée à la couche 0 à 10 cm autour du goutteur dans le cas d'un verger de citron.

Les cultures sous serres, occupent ici le même emplacement pendant une période allant de 1 à 3 ans et sont ensuite déplacées. Leur emplacement est alors dédié aux CPC (céréales, maraîchage) ou laissées en courte-jachère. D'une part, il est possible que les sols dédiés aux CPC soient l'objet du ruissellement contaminant, d'autre part, lors de la période de production de la serre, la bâche ou la couverture plastique du squelette de la serre adsorbe une certaine quantité des pesticides appliquée ; dans son étude Katsoulas et al (2012) ont trouvé qu'approximativement 10% d'une application de pyriméthanol (une SA fongicide) a été déposé sur les parois et le toit de la serre. Le support plastique est

réutilisé jusqu'à trois années successives et le sens intérieur/extérieur est fréquemment inversé. Des pluies sur cette surface contaminée, pourraient générer, comme le rapporte Lamprea-Maldonado, (2009) un flux de ruissellement contaminants des surfaces imperméables préalablement contaminées, vers les eaux superficielles. Pendant la période d'échantillonnage (Janvier 2014), le cumul des précipitations à la wilaya de Biskra, selon l'ONM, (2014) était de 9 mm, ces pluies n'auraient peu ou pas permis un ruissellement. Ces considérations semblent montrer que l'hypothèse d'un ruissellement direct est improbable.

Palma et al (2004) (Tab.3) rapportent la présence de carbendazime dans de l'eau de surface (1,2 à 0,4 $\mu\text{g l}^{-1}$), de manière inattendue, car il n'y avait ni pluie ni application de pesticide. Cette étude conclue que la présence de la SA doit être expliquée par l'accumulation dans les sédiments et la persistance. Les agriculteurs irriguent avec une eau chargée en sable les cultures situées en rives de l'Oued, il est possible que le drainage du surplus d'irrigation contribue à approvisionner l'Oued en eau et/ou participe à l'érosion et au ressuyage des surfaces parcourues. Enfin, le lit de l'Oued est utilisé comme décharge où l'on peut retrouver des emballages de PPS vides et des morceaux de couvertures plastiques anciennes. Enfin, il est possible que certains serristes vidangent des résidus de PPS après traitement ou bien de l'eau de rinçage des citernes dédiées à cet usage près ou dans le lit de Oued, malgré des indications sans ambiguïtés des autorités.

Même si ces sources de contamination locales sont probables, une contamination plus lointaine est possible. Des fuites du barrage de Fom El Guerza alimentent l'Oued (Toumi et Remini, 2004). Hafiane et al (2013) rapportent qu'après le barrage, l'Oued El Abiod devenant Oued Biraz traverse les palmeraies de Sidi Okba et Ain Naga puis se déverse dans l'Oued Djeddi avant d'arriver au Chott Melghir (Fig.1). La pollution des eaux peut provenir des palmeraies et de plusieurs sites d'exploitations serricoles.

Le trafic automobile semble être la source de contamination la plus plausible pour le naphthalène vu la position du point d'échantillonnage à proximité d'un important axe routier.

4 CONCLUSIONS

La détection des résidus de carbendazime, propamocarb HCl et naphthalène dans l'eau de surface dans un milieu agricole à vocation serricole des Ziban-Est a été signalée pour la première fois dans cette étude. Les concentrations, en dessous des normes internationales établies pour l'eau potable, doivent être considérées comme indices d'une contamination plus importante. Les eaux souterraines destinées à l'irrigation présentaient des teneurs inférieures au seuil de détection des molécules pesticides analysées. Il faut cependant rester très prudent pour deux raisons : Premièrement, le calendrier, la profondeur des

prélèvements (une seule eau de l'aquifère superficiel échantillonnée), le faible nombre d'échantillons, ne permettent pas d'estimer ce résultat comme définitif même pour les substances analysées. Dans la zone étudiée, il y avait en 2008 environ 6659 forages exploités (ANRH, 2008) dont 3906 à partir de la nappe du mio-pliocène et donc 6 forages présentent un échantillon très faible. Dans les études citées, même en situation de contamination avérée, les prévalences de contamination par les SA les plus fréquentes sont très fréquemment inférieures à 80%. Deuxièmement, les substances analysées ne recouvraient pas certaines substances actives citées par la bibliographie comme étant contaminantes de milieux très variées et en usage par les revendeurs et les exploitants.

Les enquêtes ont un rôle important dans la détermination des SA pouvant circuler dans l'environnement, cependant, leurs résultats doivent être jumelés et renforcés par des analyses en multi-résidus, pour ne pas passer à côté de résultats inattendus, comme le cas présent, la présence de teneurs de naphthalène. Enfin, il est probable qu'une campagne d'échantillonnage plus large de teneurs, comportant une gamme plus large de SA et mieux ciblée sur les puits serait utile. Une surveillance et un suivi ciblé de la qualité des eaux souterraines de Sidi Okba vis-à-vis de la contamination par les pesticides et autres micropolluants paraissent indispensables. Enfin, le mécanisme de contamination des eaux de surface du barrage de Foum El Guerza au Chott Melghir reste pour l'instant non élucidé.

REMERCIEMENTS

Les auteurs remercient tous le personnel du LABOCEA (Plouzané-Bretagne, France), Mr. Heddadj (Chambre d'agriculture de Bretagne) pour ses précieux conseils ainsi que tous les agriculteurs et vendeurs ayant participé à l'enquête ; la Directrice et les chercheurs du CRSTRA.

REFERENCES

- [1] ANAT. (2003). « Shéma directeur des ressources en eau » Wilaya de Biskra. Dossiers : les eaux souterraines ; les potentialités en eaux superficielles, phase II, 113 + annexes.
- [2] ANAT. (2006). Monographie de la wilaya de Biskra, 150.
- [3] ANRH. (2008). Inventaire des points d'eau et enquête sur les débits extraits de la wilaya de Biskra. Agence Nationale des Ressources Hydrauliques. Direction Régionale Sud-Ouargla.
- [4] Antipolis, S. (2006). Méditerranée, Les perspectives du Plan Bleu sur l'environnement et le développement. Programme Des Nations Unies Pour l'Environnement, Plan d'Action Pour La Méditerranée, 28.
- [5] Arias-Estévez, M., López-Periágo, E., Martínez-Carballo, E., Simal-Gándara, J., Mejuto, J. C., & García-Río, L. (2008). The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution of groundwater resources. *Agriculture, Ecosystems and Environment*, 123(4), 247-260.
- [6] Ayad-Mokhtari, N. (2012). Identification et dosage des pesticides dans l'Agriculture et les problèmes d'environnement liés. Mémoire de Magister, Univ.d'Oran, 87.
- [7] Bouammar, B. (2010). « Le développement agricole dans les régions Sahariennes, étude de cas de la région de Ouargla et de la région de Biskra (2006-2008) ». Thèse de doctorat, Univ. Oargla, 296.
- [8] Boudina, A., Baaliouamer, A., Emmelin, C., & Chovelon, J. M. (2011). Photostability and phototransformation pathway of an benzimidazolic fungicide. *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering*, 24, 367-371.
- [9] Boulard, T., Raepel, C., Brun, R., Lecompte, F., Hayer, F., Carmassi, G., & Gaillard, G. (2011). Environmental impact of greenhouse tomato production in France. *Agronomy for Sustainable Development*, 31(4), 757-777.
- [10] Briand, O. (2009). Résidus de pesticides: Quelle (s) liste (s) prioritaire (s) pour Quelle (s) utilisation (s) ?. Mieux connaître les usages de pesticides pour comprendre les expositions, 11-12 Mars 2009-Paris, 25.
- [11] Brock, T. C., Arts, G. H., Maltby, L., & Van den Brink, P. J. (2006). Aquatic risks of pesticides, ecological protection goals, and common aims in European Union Legislation. *Integrated Environmental Assessment and Management*, 2(4), 20-46.
- [12] Calvet, R., Barriuso, E., Bedos, C., Benoit, P., Caharnay, M.-P., & Coquet, Y. (2005). Les pesticides dans le sol, conséquences agronomiques et environnementales, éditions France Agricole, 637.
- [13] DPVCT. (2007). Index des produits phytosanitaires à usage agricole. Direction de la protection des végétaux et des controles techniques, édition 2007, 256.
- [14] Drouiche, A. M., Chaib, W., Rezeg, A., Bougherira, N., Hamzaoui, W., & Djabri, L. (2013). Risque de contamination des eaux souterraines par les nitrates en régions arides; cas d'Elghrous (Région des Ziban-Sud-Est Algérien). *Journal Algérien Des Régions Arides*, (Numéro Spécial), 65-75.
- [15] Fait, G., Balderacchi, M., Ferrari, F., Ungaro, F., Capri, E., & Trevisan, M. (2010). A field study of the impact of different irrigation practices on herbicide leaching. *European Journal of Agronomy*, 32(4), 280-287.
- [16] Gilliom, R. J. (2007). Pesticides in U.S. Streams and Groundwater. *Environmental Science and Technology*, 3409-3414.
- [17] Gonzalez, M., Miglioranza, K. S. B., Shimabukuro, V. M., Londoño, O. M. Q., Martinez, D. E., Aizpún, J. E., & Moreno, V. J. (2012). Surface and groundwater pollution by organochlorine compounds in a typical soybean system from the south Pampa, Argentina. *Environmental Earth Sciences*, 65, 481-491.
- [18] Haarstad, K., Bavor, J., & Roseth, R. (2012). Pesticides in Greenhouse Runoff, Soil and Plants: A Screening. *Open Environmental & Biological*

- Monitoring Journal, (1875), 1–13.
- [19] Hafiane, M., Hamzaoui, D., Bouchelouche, D., Mebarki, M., & Arab, A. (2013). Application de l'I.B.G.N et du B.M.W.P' sur un oued temporaire d'Algérie. In USTHB-FBS-4th International Congress of the Populations & Animal Communities "Dynamics & Biodiversity of the terrestrial & aquatic Ecosystems" "CIPCA4" TAGHIT (Bechar) – ALGERIA, 19-21 November, 2013, 196–204.
- [20] ISPRA. (2011). Monitoraggio nazionale dei pesticidi nelle acque—Dati 2007–2008. Rapporto finale, 113.
- [21] ITCMI. (2010). Fiche technique valorisée des cultures maraîchères et Industrielles: La culture de TOMATE. Institut Technique Des Cultures Maraîchères et Industrielles, 6.
- [22] Katsoulas, N., Boulard, T., Tsiropoulos, N., Bartzanas, T., & Kittas, C. (2012). Experimental and modelling analysis of pesticide fate from greenhouses: The case of pyrimethanil on a tomato crop. *Biosystems Engineering*, 113(2), 195–206.
- [23] Keddal, H., & Yao N'dri, J. (2007). Impacts De L ' Intensification Agricole Sur La Qualite Des Eaux De Surface Et Des Eaux Souterraines. *HTE*, 1(138), 13–29.
- [24] Konstantinou, I., Hela, D., & Albanis, T. (2006). The status of pesticide pollution in surface waters (rivers and lakes) of Greece. Part I. Review on occurrence and levels. *Environmental Pollution*, 141, 555–570.
- [25] Kouzayha, A., Rabaa, A. R., Al Iskandarani, M., Beh, D., & Jaber, F. (2012). Multiresidue Method for Determination of 67 Pesticides in Water Samples Using Solid-Phase Extraction with Centrifugation and Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *American Journal of Analytical Chemistry*, (March), 257–265.
- [26] Kreuger, J., Graaf, S., Patring, J., & Adielsson, S. (2010). Pesticides in surface water in areas with open ground and greenhouse horticultural crops in Sweden 2008. Report, 49.
- [27] Lamprea-Maldonado, D. K. (2009). Caractérisation et origine des métaux traces, hydrocarbures aromatiques polycycliques et pesticides transportés par les retombées atmosphériques et les eaux de ruissellement dans les bassins versants séparatifs péri-urbains. Thèse de doctorat, Ecole Centrale de Nantes, 297.
- [28] Licciardello, F., Antoci, M. L., Brugaletta, L., & Cirelli, G. L. (2011). Evaluation of groundwater contamination in a coastal area of south-eastern Sicily. *Journal of Environmental Science and Health. Part. B, Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 46(6), 498–508.
- [29] Martinez, E., Gros, M., Lacorte, S., & Barceló, D. (2004). Simplified procedures for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in water, sediments and mussels. *Journal of Chromatography A*, 1047(2), 181–188.
- [30] Masiá, A., Campo, J., Navarro-Ortega, A., Barceló, D., & Picó, Y. (2015). Pesticide monitoring in the basin of Llobregat River (Catalonia, Spain) and comparison with historical data. *Science of the Total Environment*, 503-504, 58–68.
- [31] Melgar, C., Geissen, V., Cram, S., Sokolov, M., Bastidas, P., Ruiz Suárez, L. E., ... Jarquín Sanchez, A. (2008). Pollutants in drainage channels following long-term application of Mancozeb to banana plantations in southeastern Mexico. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 171(4), 597–604.
- [32] ONM. (2014). Bulletin décadaire d'informations climatologiques et agrométéorologiques, 1^{ère}, 2^{ème} et 3^{ème} décade, mois de janvier 2014, 19.
- [33] Ould Baba Sy, M. (2005). Recharge Et Paleorecharge Du Systeme Aquifere Du Sahara Septentrional. Thèse de doctorat, Univ. de Tunis El Manar, 271.
- [34] Palma, G., Sánchez, A., Olave, Y., & Encina, F. (2004). Pesticide levels in surface waters in an agricultural-forestry basin in Southern Chile. *Chemosphere*, 57, 763-770.
- [35] Papadakis, E.-N., Tسابoula, A., Kotopoulou, A., Kintzikoglou, K., Vryzas, Z., & Papadopoulou-Mourkidou, E. (2015). Pesticides in the surface waters of Lake Vistonis Basin, Greece: Occurrence and environmental risk assessment. *Science of The Total Environment*, 536, 793–802.
- [36] Pereira, W. E., Domagalski, J. L., Hostettler, F. D., Brown, L. R., & Rapp, J. B. (1996). Occurrence and accumulation of pesticides and organic contaminants in river sediment, water and clam tissues from the san Joaquin River and tributaries, California. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 15(2), 172–180.
- [37] Ramdani, N., Tahri, N., & Belhadi, A. (2009). Pratiques phytosanitaires chez les serristes maraîchers des localités de Tolga et de Sidi-Okba (Wilaya de Biskra). *Journal Algérien Des Régions Arides*, 8, 73–80.
- [38] Rekibi, F. (2015). Analyse compétitive de la filière tomate sous serre. Cas de la Wilaya de Biskra. Mémoire de Magister, Univ. Mohamed Khider-Biskra, 189.
- [39] Salghi, R., Mouden, O. I. D. El, Errami, M., Bazzi, L., & Zarrouk, A. (2014). Dissipation of carbendazim and iprodion during cultivation of peaches in the Region of Souss Massa Valley (Morocco). *Moroccan Journal of Chemistry*, 1(2013), 18–23.
- [40] Sánchez-Bayo, F., & Hyne, R. V. (2014). Detection and analysis of neonicotinoids in river waters – Development of a passive sampler for three commonly used insecticides. *Chemosphere*, 99, 143–151.
- [41] Schreinemachers, P., & Tipraqsa, P. (2012). Agricultural pesticides and land use intensification in high, middle and low income countries. *Food Policy*, 37(6), 616-626.
- [42] Soleille, S. (2006). Naphtalene. INERIS, Données Technico-économiques Sur Les Substances Chimiques En France, 1–15.
- [43] Solel, Z., Sandler, D., & Dinoor, A. (1979). Mobility and persistence of carbendazim and thiabendazole applied to soil via drip irrigation. *Phytopathology*, 69(12), 1273–1277.
- [44] Toumi, A., & Remini, B. (2004). Barrage De Foug El Gherza Face Au Probleme De Fuites D ' Eau. Larhyss

- Journal, 3, 25–38.
- [45] Verro, R., Finizio, A., Otto, S., & Vighi, M. (2009). Predicting Pesticide Environmental Risk in Intensive Agricultural Areas . I: Screening Level Risk Assessment of Individual Chemicals in Surface Waters. *Environmental Science & Technology*, 43(2), 522–529.
- [46] Vlcek, V., & Pohanka, M. (2012). Carbamate insecticides in the Czech Republic: health and environmental impacts. *Military Medical Science Letters*, 81(1), 2–8.
- [47] Vulliet, E., Wiest, L., Baudot, R., & Cren-olivé, C. (2010). Les méthodes multi-résidus : Définition , performances et enjeux. CNRS, Service Central d'Analyse Du CNRS, USR59, Solaize, France, 20.
- [48] Weston, D. P., Ding, Y., Zhang, M., & Lydy, M. J. (2013). Identifying the cause of sediment toxicity in agricultural sediments: The role of pyrethroids and nine seldom-measured hydrophobic pesticides. *Chemosphere*, 90(3), 958–964.
- [49] Yunlong, Y., Xiaoqiang, C., & Guohui, P. (2009). Effects of repeated applications of fungicide carbendazim on its persistence and microbial community in soil. *Journal of Environmental Sciences*, 21, 179–185.
- [50] Yurtkuran, Z., & Saygi, Y. (2013). Assessment of pesticide residues in Karabogaz Lake from KIZIIrmak Delta, Turkey. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 6.