Ministère de l'Enseignement Supérieur
Et de la Recherche Scientifique

REPUBLIQUE DU MALI
UN PEUPLE - UN BUT – UNE FOI

UNIVERSITE DES SCIENCES DES TECHNIQUES ET DES TECHNOLOGIES DE BAMAKO

U.S.T.T-B

FACULTE DE PHARMACIE

ANNEE UNIVERSITAIRE 2022-2023

CARACTERISATION DES PESTICIDES DANS LES EAUX DE PUITS DES ZONES MARAICHERES DE BAMAKO PAR LA CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE ULTRA PERFORMANTE ASSOCIEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE EN TANDEM (UPLC/MS/MS) D'OCTOBRE 2020 A OCTOBRE 2021

THESE :

Présentée et soutenue publiquement, le 30/ 10 / 2023 devant la Faculté de Pharmacie

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN PHARMACIE (DIPLOME D'ETAT).

Par :

Mme. AISSATA DIALL

JURY

Président	**: M. Sékou BAH**	*Professeur Titulaire (FAPH)*
Membres	**: M. Amadou MAIGA**	*Professeur Titulaire (FST)*
	M. Hamadoun Abba TOURE	*Maître de conférences (FAPH)*
	Mme Marjorie Le BARS	*HDR chercheuse,IRD(France)*
Directeur	**: M. Ousmane KOITA**	*Professeur Titulaire (FAPH)*

DEDICACES

A Allah *(le Tout Puissant, le Très Miséricordieux)* mon créateur, par sa grâce j'ai pu mener à terme ce travail.

Au prophète Mohamed paix et salut sur lui.

- **A mon père et à mes mères**

Kolla DIALL, Malado DIALL, Anna DIALLO et Fatoumata SANGARE les mots me manquent pour vous exprimer ce que je ressens. Je ne pourrais oublier les peines que vous avez vécues pour m`assurer une bonne éducation et m'encourager dans les études. Je vous en suis fort reconnaissante. Je souhaite vous assister tout au long de ma vie. Que Dieu nous protège et nous prête longue vie.

- **A mes oncles et tantes**

Ma réussite fut parmi vos plus grandes préoccupations. Acceptez ce travail en témoignage de ma profonde gratitude.

- **A mes frères, sœurs, cousins et cousines**

Vous m'avez toujours assistée et encouragée dans le sens de la réussite. Je ne saurais vous remercier pour la chaleur fraternelle dont vous m'avez gratifiée.

- **A ma belle famille**

Ce travail est le nôtre merci pour l'encouragement que le tout puissante veille sur notre lien

Aux familles DIALLO, DIAKITE ET NIARE merci pour l'accueil, le soutien moral et matériel durant mon cursus. Ce travail est aussi le vôtre.

- **A mes amis**

Dr Rouguiatou DIOP, Abdoul Karim SAMAKE, Djiguiba TOURE, Dr Fatoumata Yayi DIARRA, Dr Aminata GORO, Dr Adam DOUMBIA, Dr Demba DEMBELE, Dr Alassane KONE, Dr Assitan DEMBELE, Dr Fatoumata Ina SANGARE, Adizatou Walette Albachar, Djénéba COULIBALY, Klézanga Aboubacare DAOU, Moctar KOUREISSI, puisse notre amitié résister à tous les obstacles de la vie. Par ce document recevez une confirmation de mes attachements sincères envers vos personnes. Mention spéciale au groupe les

‘‘Folles normales’’ vous avez été une famille pour moi merci du fond du cœur, surtout ne changer pas juste moins de folies.

- **A mes camarades de la FAPH et de la FMOS**

En particularité la 12ème promotion et mon groupe de travail, un chef n’est pas un chiffon grand merci à toi grand frère Dr Mamadou KONATE puisse Allah nous aider à accomplir notre devoir de futur pharmacien/médecin et qu’il nous réserve une brillante carrière. Amine

REMERCIEMENTS

Le travail qui a fait l'objet de cette thèse a été effectué dans le Laboratoire de Biologie Appliquée (LBMA) en collaboration avec la Faculté de PHARMACIE (FAPH)

- Mes remerciements s'adressent à mes directeurs de thèse, Pr Ousmane KOITA Pharmacien Biologiste, et le Pr Sékou BAH Enseignant Chercheur pour leur fructueuse collaboration le long de ce travail et leur aide inconditionnelle qu'ils m'ont toujours témoignés ainsi que leur sympathie.
- J'adresse mes plus vifs remerciements à Monsieur Mory SACKO Attaché de Recherche, qui a assuré l'essentiel de mon encadrement. Merci pour votre aide qui m'a permis de progresser dans les meilleures conditions pendant cette thèse.
- Merci à toutes les personnes que j'ai rencontrées grâce à cette thèse, et qui m'ont aidée de près ou de loin, scientifiquement et/ou moralement, dans mon travail. Mention spéciale au Pr Amadou MAIGA Maitre des Conférences des Universités Africaines CAMES, au Dr Karim BAH et à toi aussi Augustin SAGARA.
- J'exprime toutes mes reconnaissances à tout le personnel du Laboratoire de Biologie Appliquée, Dr Youssouf DIARRA merci pour la compréhension et les conseils donnés.
- Je remercie très chaleureusement Mme Marjorie Co-directrice du Laboratoire Mixte International Dyn-Pathos, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée. Merci pour ses conseils qui ont contribué au bon avancement de cette thèse.
- Dr DIARA Abdourahamane merci pour votre patience, votre disponibilité et vos précieux conseils. Que Dieu vous donne longue et heureuse vie.
- Dr Issa DIALLO, titulaire d'un PhD en Biotechnologie, merci pour vos connaissances, vos encadrements, nous garderons en souvenir la rigueur et le souci du travail bien fait.

• Au terme de ce travail, je tiens à remercier vivement mon époux, très cher, je ne sais comment t'exprimer ma gratitude malgré des hauts et bas tu as su m'épauler, merci pour le soutien inconditionnel.

• Merci à tous ceux qui n'ont pas pu être cité ici et qui ont contribué à la réalisation de cette œuvre et à tous ceux qui m'ont porté dans leur cœur durant ma vie scolaire et estudiantine (Mention spéciale à ma famille et mes amis).

HOMMAGES AUX MEMBRES DU JURY

A NOTRE MAITRE ET PRESIDENT DU JURY ;

Pr. Sékou Bah ;

- Titulaire d'un PhD en pharmacologie ;
- Professeur titulaire en pharmacologie à la FAPH ;
- Titulaire d'un master en santé communautaire internationale ;
- Membre de la société malienne de pharmacologie et de thérapeutique ;
- Membre du comité de pharmacovigilance ;
- Chef de service de la pharmacie hospitalière du CHU Point G ;
- Vice doyen de la faculté de pharmacie.

Cher maître ;

Vous nous avez fascinés par votre dynamisme, votre courage, votre simplicité, votre brillante culture scientifique et surtout votre ponctualité permanente pour la formation des étudiants. Professeur, ces caractères et d'autres imposent respect et admiration. Puisse ALLAH vous récompenser par le bien et qu'il réalise vos rêves.

A NOTRE MAITRE ET JUGE ;

Pr. Amadou Maiga ;

• Professeur Titulaire, Chimie Analytique et Environnementale/USTTB ;

• Responsable du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement/FST ;

• Responsable du master GIRE/FST et master Eaux et Environnement/FST.

Cher maître,

C'est un grand plaisir et une réelle satisfaction que vous nous faites, en acceptant de juger ce travail. Permettez-nous, Cher maître, de vous exprimer notre reconnaissance, notre respect et notre estime. Puisse ce travail vous témoigner notre profond respect et notre grande reconnaissance. Puisse ALLAH le tout miséricordieux le très miséricordieux vous accorder des biens dans vos ambitions.

A NOTRE MAITRE ET JUGE ;

Pr. Hamadoun Abba Touré ;

- Professeur à la Faculté de Pharmacie ;
- Enseignant chercheur ;
- Maître de conférences en Chimie Analytiqu/ Bromatologie.

Cher maître,

Nous reconnaissant et très honores de-vous conter dans ce jury et de pouvoir bénéficier de votre apport pour l'amélioration de la qualité de ce travail.

Veuillez trouver ici, l'expression de notre profond respect.

A NOTRE MAITRE ET JUGE ;

Dr Marjorie Le Bars ;

- Expert en Modélisation et en agriculture Durable;
- Chargé de la recherche à l'IRD ;
- Habilité à diriger des Recherches (HDR) à l'Université se Montpelier
- Co-directrice du Laboratoire Mixte International Dyn-Pathos ;

Cher maître ;

Nous avons été comblés par des qualités exceptionnelles de votre personnalité au cours de ce travail. Votre amabilité, votre générosité et votre modestie pour le travail bien fait, forcent respect et considération.

A NOTRE MAITRE ET DIRECTEUR DE THESE ;

Pr. Professeur Ousmane KOITA ;

- Pharmacien Biologiste (PharmD, PhD) ;
- Professeur Titulaire en Biologie moléculaire ;
- Assistant professeur de la Médecine tropicale et Tulane Université ;
- Ancien Directeur-Adjoint du SEREFO ;
- Responsable du Laboratoire de Biologie Moléculaire Appliquée;
- Directeur de LMI Dyn-Pathos;
- Président du comité scientifique et technique de l'INRSP;
- Membre du conseil scientifique de l'IRD en France;
- Membre du collègue des boursiers internationaux distingués de la société américaine de la médecine tropicale et de I 'hygiène aux USA;
- Président du groupe technique nationale du travail sur le confinement de la poliomyélite au Mali.

Cher Maître,

A vos côtés durant cette thèse, nous avons été convaincus de votre façon de gérer les Hommes. Vous nous avez marqué par votre simplicité, votre humanisme, votre générosité, votre clarté. Vous avez suscité notre admiration depuis la classe, de vos enseignements et l'esprit d'ouverture avec lequel ils sont dispensés.

Ce fut un honneur pour nous d'être comptés parmi vos étudiants.

Que Dieu vous donne une longue et heureuse vie !

Amen !

LISTE DES ABREVIATIONS

CL : Chromatographie liquide

CLHP : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance

CLP : Classification, étiquetage, emballage

CLUP : Chromatographie en phase liquide ultra performante

EPS : Extraction à phase solide

g : Gramme

GUS : Score d'ubiquité des eaux souterraine

''H'' : mention de dangers

IE : Impact électronique

IC : Ionisation chimique

ICPA : Ionisation chimique à pression atmosphérique

Koc : Coefficient d'absorption par Carbone organique

IPA : Ionisation à pression atmosphérique

L : Litre

MA : Matière Active

CMDT : Compagnie Malienne du Textile

COAHP : Comite Ouest Africaine d'Homologation des Pesticides

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

CSP : Comité Sahélien de Pesticides

DAD : Détecteur à barrettes de Diode

DDT : Dichloro-Diphenyl-Trichloroéthane

DCE : Détecteur à Capture d'Electron

DFL : Détecteur à Fluorescence

DT 50 : demi-vie des MA dans le sol

DTQ : Détecteur a Triple Quadripôles

MRM : Surveillance de réactions multiples

mm : Millimètre

mM : Millimolaire

ml : Millilitre

min : minutes

mg : Milligramme

µL : Microlitre

ng : Nanogramme

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

pH : Potentiel d'Hydrogène (unité de mesure acide-base sur une échelle allant de 1à 14)

SIE : Source d'ionisation électro spray

SM : Spectrométrie de Masse

SM/SM : Spectrométrie de masse en tandem

T° : Température

T_R : Temps de rétention

UV : Ultraviolet

µm : micromètre

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Représentation des risques de toxicité aigüe et leur signification. 13
Tableau II: Représentation des risques de toxicité chroniques et leur signification. 15
Tableau III: Risque des pesticides pour l'environnement. 17
Tableau IV: Répartition des 30 produits phytosanitaires inventoriés chez les maraichers de Bamako. 42
Tableau V: Familles chimiques retrouvées dans les produits phytosanitaires.... 43
Tableau VI: Les molécules actives retrouvées dans les produits. 44
Tableau VII: Homologation par le Comité Ouest Africain d'Homologation des Pesticides des matières actives contenues dans les herbicides et les insecticides inventoriés chez les maraichers à Bamako. 45
Tableau VIII: Estimation du temps de rétention des matières actives. 46
Tableau IX: Nombre d'échantillons contenant de l'Emamectine 47
Tableau X: Nombre d'échantillons contenant de Cyperméthrine. 47
Tableau XI: Représentation des traces de Prométhrine contenues dans les échantillons. 48
Tableau XII: Les traces d'Atrazine retrouvés dans les échantillons. 48
Tableau XIII: Nombre de traces de bifenthrine retrouvé dans leséchantillons d'eau. 49
Tableau XIV: Substances actives inventoriées et leur homologation. 72
Tableau XV: Substances actives des insecticides-fongicides inventoriés 73
Tableau XVI: Substances actives des herbicides inventoriés. 75
Tableau XVII: Substances Actives des herbicides utilisées à Bamako et leur homologation. 76
Tableau XVIII: Substances Actives des insecticides et Fongicides utilisées à Bamako avec leur homologation. 77
Tableau XIX: Substances Actives des herbicides concernés et leur homologation (combiner les tableaux 9,10 et 11). 78

Tableau XX: Substances Actives des insecticides et Fongicides concernés 78
Tableau XXI: Substances Actives des herbicides et leur mention de dangers pour l'environnement..... 78
Tableau XXII: Substances Actives des herbicides et leur mention de dangers pour la santé humaine..... 79
Tableau XXIII: Substances Actives des herbicides et leur DT50..... 79
Tableau XXIV: Substances Actives des herbicides avec leur Koc..... 79
Tableau XXV: Substances Actives des herbicides retenues et leurs capacités à contaminer les eaux souterraines..... 80
Tableau XXVI: Substances Actives des insecticides et Fongicides retenues avec leur mention de dangers pour l'environnement. 80
Tableau XXVII: Substances Actives des insecticides et Fongicides retenues avec leur mention de dangers pour la santé humaine 81
Tableau XXVIII: Substances Actives des insecticides et Fongicides concernées et leur DT50..... 82
Tableau XXIX Substances Actives des insecticides et Fongicides retenues avec leur Koc. 82
Tableau XXX: Substances Actives des insecticides et Fongicides étudiés et leurs capacités à contaminer les eaux souterraines. 83

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Schéma de la carte de Bamako 22
Figure 2: Système de chromatographie en phase gazeuse. 29
Figure 3: Système de chromatographie en phase liquide à haute performance. . 31
Figure 4: Différents modes d'acquisition d'un spectromètre de masse du type triple quadripôle (QqQ). 33
Figure 5: Schéma du principe de la MS/MS 34
Figure 6: Schéma d'une source IES (adapté d'après..... 36
Figure 7: Répartition géographique des maraîchers enquêtés dans le district de Bamako (Mali) (source : Google Earth Pro, 2022 mai). 37
Figure 8 : Chromatogramme des traces d'Atrazine 84
Figure 9 : Chromatogramme des traces de Cypermetrine..... 85
Figure 10 : Chromatogramme des traces de Bifentrine..... 86
Figure 11 : Chromatogramme des traces d'Emamectine 87
Figure 12 : Chromatogramme des traces de Prometrine 88

SOMMAIRE

INTRODUCTION 1
OBJECTIFS 5
I. GENERALITES 6
1.1. Définition d'un pesticide 6
1.2. Classification 6
1.2.1. Selon la cible 6
1.2.2. Selon la famille chimique 7
1.3. Législation dans le secteur des pesticides au Mali 10
1.4. Effet des pesticides sur la santé et sur l'environnement 12
1.5. Indice de mobilité des substances actives dans l'eau 16
1.6. L'eau 18
1.7. **Les sources de pollution des ressources en eau au Mali** 18
1.8. Description du cadre et le lieu de l'étude 19
1.9. Méthode d'analyse multi-résidus dans les différentes matrices Le schéma général de toute technique d'analyse de résidus de pesticides comprend principalement : 23
1.10. Identification et dosage des pesticides 25
II. METHODOLOGIE 37
III. RESULTATS 42
IV. COMMENTAIRES ET DISCUSSIONS 50
CONCLUSION 54
RECOMMANDATIONS 55
REFRENCES BIBLIOGRAPHIQUES 56
ANNEXES 68

INTRODUCTION

La population mondiale en général et principalement celle urbaine connait une forte augmentation, encore plus en Afrique, principalement en Afrique subsaharienne (1,2). Les grandes métropoles africaines, comme Bamako au Mali, sont confrontées à une forte croissance démographique (3,6 % par an) et à des changements environnementaux qui entraînent une évolution des modes de vie des populations, notamment des modes de consommation alimentaire (3, 4,5). Au Sud, l'agriculture urbaine joue un rôle important dans la réduction de la pauvreté et l'approvisionnement des marchés urbains (3, 4,5). Ainsi pour faire face à ce problème d'urbanisation les populations démunies des villes se tournent vers l'agriculture, surtout le maraîchage qui contribue de plus en plus à l'approvisionnement des villes notamment en fruits et légumes (6), et constitue une excellente source de revenus pour les habitants des zones urbaines et périurbaines (7). Les revenus importants générés jouent un rôle important dans l'équilibre de l'économie familiale (8). En plus, l'agriculture urbaine est confrontée à l'épuisement des nutriments du sol en raison de la surexploitation. Dans le souci d'augmenter rapidement la production, de satisfaire la demande des consommateurs de fruits et de légumes, et de réduire la vulnérabilité des cultures aux attaques de nuisibles (mauvaises herbes, parasites et pathogènes) (6,9) les producteurs maraichers sont enclins à utiliser des produits phytosanitaires (9,11).

Un pesticide est une substance qui est sensée prévenir, détruire, repousser ou contrôler tout ravageur animal et toute maladie causée par des microorganismes ou encore des mauvaises herbes indésirables et de protéger les produits d'origine végétale pendant les phases de conservation, d'entreposage, de transport, de distribution et de traitement (6). La classification des pesticides est généralement basée sur les espèces cibles. Ils peuvent être soit des herbicides, des insecticides, des fongicides ou des rodenticides. Les insecticides et les herbicides sont les plus utilisés, sur 47,5% de pesticides utilisés dans l'agriculture, ils occupent 29,5%

(12). La lutte antiparasitaire a commencé en 1970 avec le développement des pesticides à partir des métaux lourds toxiques comme le cuivre, le plomb, le mercure, l'arsenic, le soufre, la nicotine. (13). Pendant la seconde guerre mondiale le dichlorodiphényle trichloroéthane (DDT) fut découvert, actif à faible dose sur presque toutes les espèces nuisibles d'où sa forte utilisation. En raison de sa grande utilisation, l'impact négatif sur l'environnement et les humains devient aussitôt visible. Après son interdiction, une grande variété de pesticides synthétiques a vu jour, comme les organochlorés, les carbamates, les organophosphorés, les pyréthrinoïdes, ces deux derniers sont toujours très toxiques pour l'environnement (14). Environ quatre millions six cent mille tonnes de pesticides sont utilisées dans le monde, les pays en développement représentent un quart. Trois millions de personnes sont intoxiquées dans le monde par an, 20 000 à 200 000 décès dont la majorité dans les pays en développement (15).

Aujourd'hui, l'Afrique est le continent qui utilise le moins de pesticides en volume en raison de la pauvreté. L'arsenal des pesticides utilisés en agriculture est très vaste et les informations sur leur impact sur la santé et les écosystèmes sont rarement connues des fournisseurs, des conseillers techniques et des agriculteurs (16). L'utilisation des pesticides à des avantages comme la production de produits de qualité et de grande quantité et une réduction des maladies transmises par les insectes, mais a aussi des effets néfastes sur l'environnement y compris les ressources en eau. Ces impacts sont dus à la persistance de divers pesticides qui ont fait ravage sur l'écosystème (12, 17,18). Le devenir environnemental de ces composés ainsi que leur impact sur les différents écosystèmes sont très dépendants de leurs interactions avec le milieu environnant. Les pesticides qui ont une demi-vie longue seront accumulés dans les sols, ou drainés d'un site à un autre sous forme de produits dégradés, avec une toxicité inconnue pour l'Homme (12, 17,18). La contamination des eaux par les pesticides est due au ruissellement des champs agricoles et les eaux usées

industrielles. Les ressources en eau de surface ainsi que les eaux souterraines sont contaminées par les résidus de pesticides en raison de leur étroite interconnexion avec le sol, qui sert de compartiment de stockage de ces produits en raison de leur affinité pour cette matrice. Ils s'accumulent dans la chaîne alimentaire et pénètrent dans les organismes aquatiques qui représentent un danger pour la consommation humaine (12). Il est important de noter qu'une exposition chronique à ces produits entraine des sérieux problèmes endocriniens principalement chez les enfants en croissance (19). Cette exposition peut être liée à la mauvaise utilisation des substances actives, les doses à appliquer, la fréquence des traitements et à la consommation d'eau ou d'aliments (fruits, légumes, poisons, etc.) contenant des résidus de pesticides (20, 21,22).

La caractérisation est un ensemble de procédé analytique qui permet la détection et l'identification d'une substance chimique. Complexe pour les pesticides, les produits phytosanitaires appartiennent à des classes chimiques très diverses ; leur dosage nécessite donc l'utilisation de techniques variées. Selon la nature des pesticides étudiés, deux techniques analytiques de séparation sont généralement employées : la chromatographie en phase liquide (CPL) et la chromatographie en phase gazeuse (CPG) associées à différents détecteurs de plus ou moins grande spécificité (DAD, SM, FLD, ECD, MS/MS) (23).

La surveillance des résidus de pesticides dans les matrices alimentaires et environnementales exige des méthodes analytiques avec une grande précision. En effet, les niveaux auxquels ces composés doivent être déterminés sont de plus en plus bas, 0,1ug/L par pesticide individualisée et 0,5ug/L pour le total des pesticides quantifiés selon l'OMS en 2001 (24). Il est alors devenu nécessaire de développer et de valider des méthodes analytiques capables de détecter et de quantifier ces molécules à de très faibles teneurs (12).

Au Mali, il existe peu d'études sur les risques de ces produits phytosanitaires pour le maraîchage sur la santé des populations et sur l'environnement. Ainsi cette étude a été initiée dans le cadre du projet AgriSaN, projet résultant d'un

appel d'offres du service de coopération et d'action culturelle de l'ambassade de France en 2018. Lancé en 2019, le projet AgriSaN a permis la réalisation d'un inventaire de l'offre alimentaire urbaine, c'est dans ce cadre, que nous avons conduit une évaluation relative au niveau d'exposition des eaux utilisées aux produits phytosanitaires par l'arrosage de la culture maraichère dans le district de Bamako.

OBJECTIFS

➢ Objectif général

Déterminer les résidus de pesticides dans les eaux de puits des zones maraichères de Bamako par la méthode CLUP-SM /SM.

➢ Objectifs spécifiques

1. Inventorier les pesticides utilisés pour le maraichage à Bamako.
2. Identifier à partir des standards des pesticides concernés les temps de rétention des matières actives par le couplage CLUP-SM /SM
3. Caractériser la présence des résidus de pesticides dans les eaux de puits des zones maraichères de Bamako par CLUP-SM /SM.

I. GENERALITES

1.1. Définition d'un pesticide

Un pesticide est une substance qui est censée prévenir, détruire, repousser ou contrôler tout ravageur animal et toute maladie causée par des microorganismes ou encore des mauvaises herbes indésirables et de protéger les produits d'origines végétales pendant les phases de conservation, d'entreposage de transport, de distribution et de traitement (6).

1.2. Classification

Les pesticides disponibles aujourd'hui sur le marché sont caractérisés par une grande variété de structures chimiques, de groupes fonctionnels et d'activité qui rendent leur classification relativement complexe. D'une manière générale, ils peuvent être classés en fonction de la nature chimique de leur principe actif ou du type de parasites qu'ils contrôlent (6,25).

1.2.1. Selon la cible

Il existe trois grandes familles qui sont : les herbicides, les fongicides et les insecticides.

➢ **Herbicides**

Ils représentent les pesticides les plus utilisés dans le monde, toutes cultures confondues (6, 12,25). Ils sont destinés à éliminer les mauvaises herbes. Les herbicides possèdent différents modes d'action sur les plantes :

- ✓ Les perturbateurs de la régulation d'une hormone 'l'auxine' principale hormone agissant sur l'augmentation de la taille des cellules.
- ✓ Les perturbateurs de la photosynthèse.
- ✓ Les inhibiteurs de la division cellulaire.
- ✓ Les inhibiteurs de la synthèse de cellulose.
- ✓ Les inhibiteurs de la synthèse des acides aminés.

➢ **Fongicides**

Ils permettent de combattre la prolifération des maladies des plantes provoquées par des champignons (6). Les fongicides peuvent agir différemment sur les plantes:

✓ Les perturbateurs de la biosynthèse des acides aminés ou des protéines.

Les perturbateurs du métabolisme des glucides.

✓ Les inhibiteurs respiratoires.

➢ **Insecticides**

Ils sont utilisés pour la protection des plantes contre les insectes. Ils interviennent en les éliminant ou en empêchant leur reproduction avec des effets neurotoxiques ou régulateurs de croissance (6).

1.2.2. **Selon la famille chimique**

➢ **Organochlorés**

Ce sont des molécules préparées par chloration d'hydrocarbures aromatiques (12), le DDT a été le premier pesticide de synthèse mis massivement sur le marché à partir de 1945 et sont relativement peu toxiques, demi-vie de l'ordre de 10 ans ou plus (6,26).

Leur persistance mène à la pollution de l'environnement et s'accumule dans la chaîne alimentaire. Souvent classés Polluants Organiques Persistants (Pops) (6,26).

➢ **Organophosphorés**

Ce sont des esters obtenus en faisant réagir divers alcools avec l'acide ortho phosphorique ou l'acide Thio phosphorique, d'une toxicité aigüe plus élevée que les organochlorés, mais dégradation plus rapide (de l'ordre de 48 heures dans l'eau) (6,23,26). Ils agissent en inhibant de façon irréversible l'acétylcholinestérase au niveau des terminaisons nerveuses (26).

Le manque de sélectivité de famille conduit ainsi à une rupture de l'équilibre biologique (23).

Les parasites ciblés sont détruits, comme les auxiliaires et d'autres insectes non ciblés.

- **Carbamates**

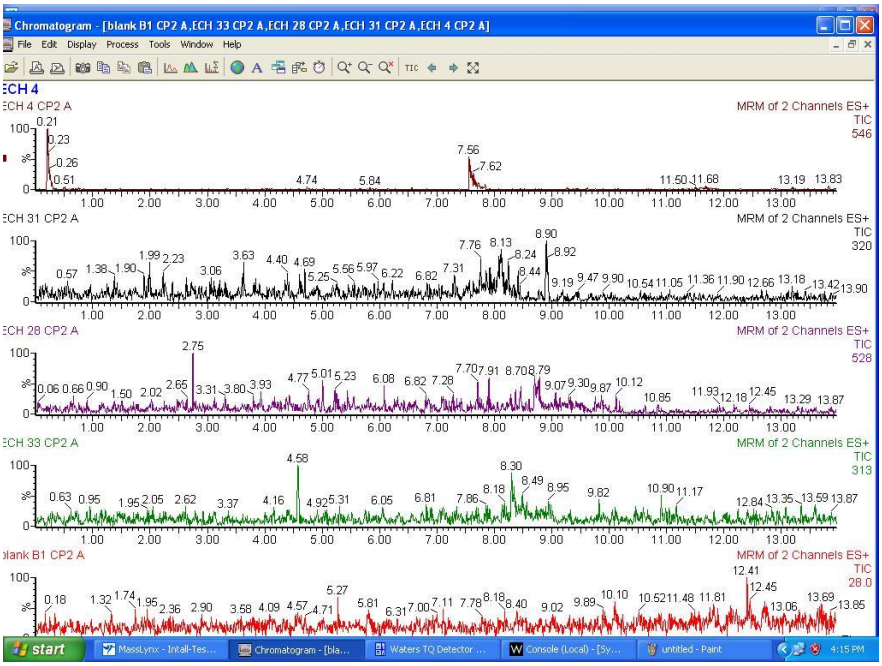
Ils sont potentiellement très toxiques, leur temps de demi-vie est de quelques jours voire quelques mois ou même quelques années. Ils sont synthétisés à partir d'iso cyanate issu du phosgène (gaz de combat en 1914-1918) (27). Cette famille chimique est à l'origine du drame de Bhopal (conséquence d'un rejet accidentel des carbamates dans l'atmosphère causant ainsi 3000 morts) en Inde (6,23,27).

- **Pyréthrinoïdes**

De synthèse ont été tirés de la fleur de pyrèthre ou du chrysanthème, l'un des pesticides domestiques (comme insecticides ou répulsifs pour moustiques ou serpents) et agricoles les plus utilisés, représentent un quart du marché mondial dès 1995, gagnant en popularité car ils sont généralement plus toxiques pour les insectes que pour les espèces non ciblées (28,29). Dans les années 1970, ils deviennent une alternative aux anciennes molécules (organochlorés, organophosphorés, carbamates, etc.) dont l'écotoxicité commençait à être dénoncée (30). De nombreuses études antérieures ont démontré que les pyréthrinoïdes sont toxiques pour divers types d'invertébrés et actifs à faible dose pour les insectes, empêchant la fermeture des canaux sodiques au niveau des axones de neurones, provoquant une paralysie (6,31). Les pyréthrinoïdes sont dégradés plus rapidement que les autres pesticides avec une demi-vie comprise entre 21 et 87 jours (6,32).

- **Triazines**

Sont des molécules possédant un noyau hexagonal insaturé constitué par trois atomes de carbone et trois d'azote, molécules à effet herbicide, théoriquement peu toxiques pour les animaux homéothermes. Néanmoins, l'atrazine peut se dégrader en nitrosamine, puissant cancérigène. Pour ce qui concerne les flores et faunes aquatiques, des effets toxiques ont été constatés à partir de concentrations de 10 à 20 µg. l-1 d'atrazine dans l'eau. La demi-vie de ces molécules peut atteindre un an dans les sols et plus de trente ans dans les eaux douces (6). Ce dernier facteur devrait remettre en cause l'opportunité de l'emploi des triazines.



➢ **Bio pesticides**

Aussi appelés pesticides biologiques sont des substances chimiques et des agents antiparasitaires issus des sources naturelles telle que les bactéries, des champions, des virus, des plantes des animaux et des minéraux (33), plus souvent utiliser dans le cadre de stratégies de lutte intégrée contre les ravageurs (34,35). Moins toxiques pour l'écosystème et les humains, ils peuvent servir de remplaçant pour les pesticides et aussi à limiter les risques de résistances des ravageurs aux pesticides.

Différents types sont reconnus comme :

✓ **Produits microbiens**

Sont les pesticides qui contiennent les microorganismes vivants comme des bactéries, des virus, des champions, etc…, utilisés pour lutter contre les organismes nuisibles.

✓ **Sémio chimiques**

Sont des messages chimiques produits par un organisme produisant une réponse comportementale chez ces semblables ou d'autre espèce différente. Les substances les plus utilisées sont les phéromones sexuelles d'insectes qui sont employées dans les pièges de surveillance, des systèmes de leurre et de piège mortel ou pour la perturbation de l'accouplement d'un ravageur cible.

✓ **Produits non conventionnels**

Sont le produit à diverses fins par les gens, mais pouvant être utiliser comme produits antiparasitaires exemple : l'ail en poudre, le sel, l'huile, etc…

Les biopesticides ciblent une gamme très étroite d'espèces, ils ont une courte durée de vie.

Il existe plusieurs familles de pesticides, notre étude porte sur les trois dernières principalement les pyréthrinoïdes et les biopesticides.

Les insecticides pyréthrinoïdes sont l'un des pesticides domestiques (pour la lutte contre les moustiques dans les pays tropicaux) et agricoles les plus utilisés, même si les pyréthrinoïdes sont dégradés plus rapidement que les autres pesticides avec une demi-vie comprise entre 21 et 87 jours (32). Ils présentent les risques pour la santé sur le long terme, Il a été démontré qu'ils sont présents dans les plans d'eau, permettant leur transfert vers les réseaux alimentaires aquatiques (29). Leur utilisation accrue suscite des inquiétudes quant aux effets indésirables potentiels, en particulier chez les populations sensibles telles que les enfants (28). Plusieurs effets aigus et chroniques sur l'homme ont été rapportés, ces études ont associé les maladies de Parkinson et d'Alzheimer ainsi que la sclérose latérale amyotrophique ou la maladie de Charcot à l'exposition aux pyréthrinoïdes (31,36).

Concernant les biopesticides, l'abamectine et l'émamectine benzoate présentent des risques de toxicité aiguë élevés par voie orale et par inhalation (37).

1.3. Législation dans le secteur des pesticides au Mali

Conformément à la réglementation commune aux états membres du Comité permanent Inter-Etats de Lutte contre la Sécheresse dans le Sahel (CILSS) sur l'homologation des pesticides (CILSS, 1999, à Djamena le 16 décembre), le Mali, tout comme les autres pays du CILSS ne dispose pas d'une structure autonome d'homologation des pesticides. Les procédures d'homologation sont assurées par le Comité Sahélien des Pesticides (CSP) actuel Comité Ouest Africain d'Homologation des Pesticides (COAHP), secrétariat d'exécution du CILSS. Aucun pesticide ne peut être vendu ni utilisé au Mali tant qu'il n'est pas autorisé

par le COAHP, leur utilisation est aussi régie par les textes suivants (Banque mondiale et Conseil Ouest Africain pour la Recherche et le Développement:

La loi 89-61/AN-RM du 02 septembre 1989 portant répressions de l'importation et du transit des déchets toxiques.

Le décret 90-353/PRM du 08 août 1990 portant fixation des déchets toxiques **La loi 91-047/AN-RM du 23 février 1991** relative à la protection de l'environnement et du cadre de vie.

Le décret 95-325/PRM du 14 septembre 1995 portant application de la **loi 91047/AN-RM du 23 février 1991** relative à la protection de l'environnement. **La loi 01-20/AN-RM du 26 avril 2001** relative aux pollutions et aux nuisances qui stipule que les substances chimiques « susceptibles de présenter un danger pour l'homme ou son environnement sont soumises aux contrôles des ministères chargés de l'environnement et de la santé ».

La Loi 02-14/AN-PR du 03 juin 2002 instituant l'homologation et le contrôle des pesticides en république du Mali. Elle fixe les principes généraux en matière d'importation, de formulation, de conditionnement ou de reconditionnement et de stockage et de pesticides et du contrôle des pesticides.

Le Décret 03.594/PRM du 31 décembre 2003 relatives aux Etudes d'Impact Environnementale, qui fixe les règles et les procédures relatives à l'EIE et définies que les projets publics ou privés dont la réalisation :

L'Ordonnance 01-046/PRM du 20 septembre 2001 autorisant la ratification de la Réglementation Commune aux Etats Membres du CILSS sur l'homologation des pesticides (version révisée) signée à Djamena le 16 décembre 1999.

L'arrêté 01-2699/MICT-SG fixant la liste des produits prohibés à l'importation et à l'exportation dont les pesticides (Aldrine, Dieldrine, Endrine, Heptachlore, Chlordane, hexachlorobenzene, Mirex, Toxaphene, Polychlorobiphényles, les pesticides non homologués par le Comité Sahélien des Pesticides).

Le décret 02-306/PRM du 03 juin 2002 fixant les modalités d'application de la **loi 02-14/AN-PR du 03 février 2002** instituant l'homologation et le contrôle des pesticides en république du Mali.

L'arrêté n° 02-2669/MAEP-SG du 31 décembre 2002 déterminant les conditions de délivrance de l'agrément de revente des pesticides.

La loi 03-003 / AN-RM du 07 mai 2003 autorisant la ratification de la convention de Stockholm sur les polluants organiques persistants (POPs), signée à Stockholm le 22 mai 2001

Le décret 03-594/P-RM du 31 décembre 2003 relatif à l'étude d'impact sur l'environnement

1.4. Effet des pesticides sur la santé et sur l'environnement

1.4.1. Effet sur la sante

Les pesticides ont des effets nocifs pour l'Homme. Ils n'ont pas tous le même degré de toxicité, ainsi une forte exposition à un pesticide de faible toxicité n'aura généralement peu de conséquences nocives pour l'organisme par contre une faible exposition à un pesticide très toxique pourra provoquer des importants effets nocifs (27,38,39). Tous les individus ne répondent pas de la même manière à une dose toxique de pesticides. Certains sont plus sensibles que d'autres et les facteurs pouvant influencer ce phénomène sont soit :

- Lié à l'individu **:** génétique, sexe, âge, état nutritionnel, grossesse, maladie.
- Lié à l'environnement **:** lumière, température.
- Par suite d'exposition : caractérisée par de nombreuses voies d'exposition. Ces substances peuvent pénétrer dans l'organisme par contact cutané, par ingestion et par inhalation (peu nombreuses). Elle conduit à des intoxications aigues ou chroniques (6,27,38,38).

 Intoxication aigue

L'intoxication par les pesticides se manifestent immédiatement ou en peu de temps (quelques minutes, heures ou jours) qui suivent une exposition à une substance toxique (6,27,38,39).Elle est déterminée selon les 6 critères suivants

(39) : Toxicité orale (en fonction de la DL_{50}), toxicité cutanée (en fonction de la DL_{50}), toxicité inhalation (en fonction de la CL_{50}), irritation cutanée, irritation oculaire et de sensibilisation.

Toxicité aiguë = ∑ Risques aigus

Tableau I: Représentation des risques de toxicité aigüe et leur signification.

Classification	Phrases de risque H	Signification
Toxicité aiguë		
Voie orale	H300	Mortel en cas d'ingestion
Voie orale	H302	Nocif en cas d'ingestion
Voie cutanée	H311	Toxique par contact cutané
Voie cutanée	H312	Nocif par contact cutané
Sensibilisation respiratoire ou cutanée	H317	Peut provoquer une allergie cutanée
Inhalation	H330	Mortel par inhalation
Inhalation	H331	Toxique par inhalation
Lésions oculaires graves/irritation oculaire	H318	Provoque de graves lésions des yeux.
Lésions oculaires graves/irritation oculaire	H319	Provoque une sévère irritation des yeux

Les signes ou symptômes qui apparaissent le plus souvent sont :

- Céphalées.
- Nausées.
- Vomissements.
- Etourdissements.
- Fatigue.

- Perte d’appétit.
- Irritation cutanée ou oculaire.

Lors d’une intoxication aiguë modérée à sévère les symptômes sont les suivants :

- Crampes abdominales.
- Diarrhée.
- Nervosité.
- Transpiration excessive.
- Difficulté d’attention.
- Trouble de vision.
- Difficultés respiratoires.
- Convulsion.
- Coma.

Le délai d’apparition des effets varie en fonction de la toxicité du produit, de la dose reçue, de la voie d’absorption et la sensibilité de la personne. La connaissance de ces effets permet d’appréhender le degré de dangerosité des pesticides et les risques encourus en cas d’exposition accidentelle.

✓ **Intoxication chronique**

Elle survient normalement suite à l’absorption répétée pendant plusieurs années de faible dose de pesticides qui s’accumulent dans l’organisme ou résulte d’une intoxication aigue répétée (13,27). Elle est déterminée selon les 5 critères suivants (40) : cancérigène, perturbateur endocrinien, reproduction, neurotoxique, effets cumulés.

Toxicité chronique = ∑ Risques chroniques

Tableau II: Représentation des risques de toxicité chroniques et leur signification.

Classification	Phrases de risque H	Signification
Toxicité chronique		
Toxicité spécifique pour certains organes cibles exposition unique	Toxicité spécifique pour certains organes cibles exposition unique	Toxicité spécifique pour certains organes cibles exposition unique
Toxicité spécifique pour certains organes cibles exposition unique	Toxicité spécifique pour certains organes cibles exposition unique	Toxicité spécifique pour certains organes cibles exposition unique
Toxicité spécifique pour certains organes cibles exposition unique	Toxicité spécifique pour certains organes cibles exposition unique	Toxicité spécifique pour certains organes cibles exposition unique

Les signes sont souvent difficiles à reconnaitre et le délai avant l'apparition de la maladie est très long, parfois ils surviennent lorsque la personne n'utilise plus ces produits.

1.4.2. Effet sur l'environnement

Pour répondre aux exigences des consommateurs les producteurs maraichers doivent produire des produits de qualité et de grande quantité. Pour atteindre leur but ils utilisent des produits pour contrer les mauvaises herbes, les insectes nuisibles ou les maladies fongiques. Ces produits (pesticides) ont parfois des effets directs sur les écosystèmes des domaines d'application. Ainsi, la fertilité des sols peut être altérée à travers la diminution ou même la disparition de certaines populations (insectes). Les impacts négatifs peuvent se répercuter tout au long d'une chaîne alimentaire (6,13,27). Les effets sur l'environnement sont nombreux ; ils agissent sur :

- ✓ La santé humaine.
- ✓ La faune et la flore.

✓ La contamination des eaux.

✓ Le sol.

✓ L'air.

1.5. Indice de mobilité des substances actives dans l'eau

Il est important de prendre en compte les données de mobilité des substances actives pour la santé publique car les eaux de surface ou de puits sont utilisées quotidiennement pour l'alimentation. Ainsi, le calcul de la mobilité des substances actives permettra de déterminer leur devenir dans les eaux de surface ou souterraines, soit par ruissellement, soit par lixiviation. L'indice GUS (Groundwater Ubiquité Score) permet de classer les substances actives de la plus mobile à la moins mobile dans l'eau (41).

Cet indice est basé sur deux propriétés physico-chimiques d'un composé :

- Le coefficient d'adsorption sur le carbone organique (K_{oc} en ml/g), plus sa valeur est faible, plus la substance active est immobile dans le sol et plus son potentiel de lixiviation est faible. Cependant, elle peut être lessivée dans les eaux de surface lors de fortes pluies.
- Le coefficient correspondant à la demi-vie de la substance active (DT_{50}) dans le sol renseigne sur la persistance ou non de la substance active dans le sol au niveau des champs agricoles, plus il est élevé, plus la molécule est persistante. Cet indice GUS suit la formule suivante GUS = log [(DT_{50}) x (4 - log (K_{oc})]. Son interprétation est la suivante : si l'indice GUS < 1,8, alors le potentiel de lixiviation est faible. Si l'indice GUS ≥ 1,8 et cet indice GUS < 2,8, alors le potentiel de lixiviation est moyen. Si l'indice GUS ≥ 2,8, alors le potentiel de lixiviation de la substance active est élevé.

1.5.1. Classification chimique

Depuis 2009, le règlement CLP (Classification, Labelling, and Packaging) est la mise en œuvre du Système Général Harmonisé (SGH) en Europe. Son objectif est de garantir un niveau élevé de protection de la santé et de l'environnement vis-à-vis des produits chimiques. Le CLP concerne la plupart des produits chimiques et

établit des règles pour la classification, l'étiquetage et l'emballage des pesticides. Les classifications des dangers pour l'environnement sont fondées sur des données relatives à la biodégradation, à la bioaccumulation et à la toxicité des substances (42). Les classifications comprennent également des mentions de dangers ‘’H’’et, dans certains cas, des conseils de prudence. Un produit chimique considéré comme non rapidement dégradable et/ou bioaccumulable est classé dans l'une des catégories chroniques. La catégorie chronique 4 est une catégorie supplémentaire pour les substances qui ne nécessitent pas d'être classées dans les autres catégories mais qui possèdent néanmoins des propriétés susceptibles de constituer une menace pour l'environnement et pour la santé humaine (42).

Tableau III: Risque des pesticides pour l’environnement.

Phrases de risque H	Signification
H400	Très toxique pour les organismes aquatiques
H403	Nocif pour les organismes aquatiques
H410	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme
H411	Toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme
H412	Nocif pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme
H413	Peut entraîner des effets néfastes à long terme pour les organismes aquatiques

1.6. **L'eau**

Liquide incolore, inodore, transparent, insipide, fait d'oxygène et d'hydrogène combinés et elle est presque partout dans la nature ; elle a pour formule générale : H2O (43).

Il existe différents types d'eau :

Les eaux de pluie, les eaux de rivières, les eaux de ruissellement, les eaux de barrages, lacs et étangs, les eaux souterraines, les eaux de puits.

1.7. **Les sources de pollution des ressources en eau au Mali**

De nombreuses substances qui s'infiltrent dans le sol peuvent être dangereuses pour les micro-organismes, les plantes, les animaux et même les êtres humains. Une telle pollution du sol a deux mécanismes : d'une part les substances elles-mêmes peuvent être directement nuisibles pour les plantes et dans certains cas aussi pour les animaux et pour les êtres humains. D'autre part, ces substances peuvent être enlevées du sol par lessivage et parvenir dans la nappe phréatique ainsi que dans les eaux de surface. Dans la plupart des cas, l'eau de la nappe phréatique est obtenue à partir des eaux de surface

1.7.1. La pollution agricole

Les engrais sont des produits incorporés au sol pour maintenir ou accroître la fertilité.

Les pesticides se définissent comme toutes substances ou association des substances destinées à détruire les êtres nuisibles qui sont : les vecteurs de maladies humaines, animales ; les espèces indésirables des plantes ou des animaux qui causent des dommages ou qui se montrent nuisibles durant la production, la transformation, le stockage, le transport pour la commercialisation des denrées alimentaires. Ce sont aussi des produits qui peuvent être administrés aux animaux pour combattre les insectes ainsi que des endoparasites et ectoparasites.

1.7.2. La pollution domestique

Elle provient du rejet dans la nature des eaux usées domestiques et des déchets solides. Ils parviennent aux eaux de surface par écoulement et aux eaux souterraines par infiltration.

1.7.3. La pollution industrielle

De nombreuses industries maliennes sont situées sur la berge du fleuve Niger et toutes y rejettent leurs effluents avec des traces de métaux lourds sans aucune protection de l'environnement, donc ces rejets sont non traités.

1.7.4. La pollution artisanale

Ce type de pollution provient de ses eaux usées des teintureries, des savonneries ainsi que les tanneries traditionnelles dans la ville de Bamako. Celles-ci contiennent des substances nuisibles : matières organiques, métaux lourds, colorants…qui modifient les propriétés de l'eau et peuvent être fatales aux organismes aquatiques et provoquer des maladies humaines hydriques.

1.7.5. La pollution minière

Elle peut être due à l'utilisation des cyanures et le mercure (Hg^{2+}). Les orpailleurs conduisent à ce type de pollution.

1.8. Description du cadre et le lieu de l'étude

La collecte des échantillons a été faite chez les maraichers à Bamako et les analyses des résidus de pesticides dans les eaux ont eu lieu au Laboratoire de Biologie Moléculaire Appliquée (LBMA).

1.8.1. Bamako

Bamako est la capitale et la plus grande ville du Mali. Dotée d'un important port fluvial sur le Niger et centre commercial rayonnant sur toute la sous-région, la ville est aussi le principal centre administratif du pays et compte 2 529 300 habitants (UNdata) en 2020, appelés *Bamakois*. Son rythme de croissance urbaine est actuellement le plus élevé d'Afrique (et le sixième au monde) (78). La capitale Bamako est érigée en district et divisée en six communes dirigées par des maires élus.

- **Géographie**

Située sur les rives du fleuve Niger, appelé « Djoliba » (« le fleuve du sang ») en mandingue, la ville de Bamako est construite dans une cuvette entourée de

collines. Elle s'étend d'ouest en est sur 22 km et du nord au sud sur 12 km, pour une superficie de 267 km^2.

Le district de Bamako compte une forêt classée, celle de Koulouba qui s'étend sur une superficie de 2 010 ha.

Elle bénéficie d'un climat tropical assez humide avec un total des précipitations annuelles de 878 millimètres mais avec une saison sèche et une saison des pluies bien marquées. Les pluies régulières estivales permettent le développement d'une savane arborée ainsi que la culture de plantes telles que le sorgho, le maïs et le coton.

- **Langues**

Le français est la langue officielle du Mali, utilisée par l'État, l'administration et l'enseignement.

Le bambara, une langue mandé et l'une des treize langues nationales du Mali, est cependant la langue véhiculaire du pays dont Bamako et est largement utilisé dans les activités quotidiennes ; elle est la principale langue maternelle au Mali (46 %) et également la plus parlée.

- **Administration : district, communes et quartiers**

Le district de Bamako est divisé en six communes par l'ordonnance du 18 août 1978 modifiée par la loi de février 1982 (44).

La commune I compte 256 216 habitants. Limitée au nord par la commune rurale de Dialakorodji (cercle de Kati), à l'ouest par la Commune II, au nord-est par la commune rurale de Sangarébougou (cercle de Kati), à l'est par la commune rurale de Gabakourou III et au sud par le fleuve Niger, elle couvre une superficie de 34,26 km2. Neuf quartiers composent cette commune : sont Banconi, Boulkassombougou, Djélibougou, Doumanzana, Fadjiguila, Sotuba, Korofina Nord, Korofina Sud et Sikoroni (45).

La commune II, limitée à l'est par le marigot de Koro Fina, à l'ouest par le pied de la colline du Point G, au nord par la limite nord du District et au sud par le lit du fleuve Niger, couvre une superficie de 16,81 km2 et compte une population de 160

680 habitants. La commune compte onze quartiers : Niaréla (le plus ancien où réside la famille des fondateurs de Bamako), Bagadadji, Médina-coura, Bozola, Missira, Hippodrome, Quinzambougou, Bakaribougou, TSF, Zone industrielle et Bougouba. La commune abrite 80 % des industries du Mali (46).

La commune III est limitée au nord par le cercle de Kati, à l'est par le boulevard du Peuple qui la sépare de la Commune II, au sud par la portion du fleuve Niger, comprise entre le pont des Martyrs et le Motel de Bamako, et à l'ouest, par la rivière Farako à partir du Lido, l'Avenue Cheick Zayed El Mahyan Ben Sultan et route ACI 2000, couvrant une superficie de 23 km^2. Sa population est de 119 287 habitants. La commune III est le centre administratif et commercial de Bamako. Elle accueille notamment les deux plus grands marchés de la capitale, le Grand marché Dabanani et Dibida. Vingt quartiers composent cette commune et les villages de Koulouninko et Sirakorodounfing ont été rattachés à la Commune III (47).

La Commune IV, limitée à l'est par la Commune III, au nord et à l'ouest par le cercle de Kati et au sud par la rive gauche du fleuve Niger, couvre une superficie de 36 768 hectares, avec une population de plus de 200 000 habitants en 2001 la commune IV est composé de huit quartiers : Taliko, Lassa, Sibiribougou, Djicoroni Para, Sébénikoro, Hamdallaye, Lafiabougou et Kalabambougou (48).

La Commune V couvre une superficie de 41 km2. Elle est limitée au nord par le fleuve Niger, au sud par la zone aéroportuaire et la commune de Kalanban-Coro, à l'est par la Commune VI et le Niger. Elle est composée de huit quartiers Badalabougou, Sema I, Quartier Mali, Torokorobougou, Baco-Djicoroni, Sabalibougou, Daoudabougou et Kalaban-Coura et compte 249 727 habitants (49).

La commune VI avec une superficie de 8 882 hectares est la plus vaste du district de Bamako. Sa population est d'environ 600 000 habitants. Elle est constituée de dix quartiers : Banankabougou, Djanékéla, Faladié, Magnambougou, Missabougou, Niamakoro, Sénou, Sogoniko, Sokorodji et Yrimadio (Wikipédia).

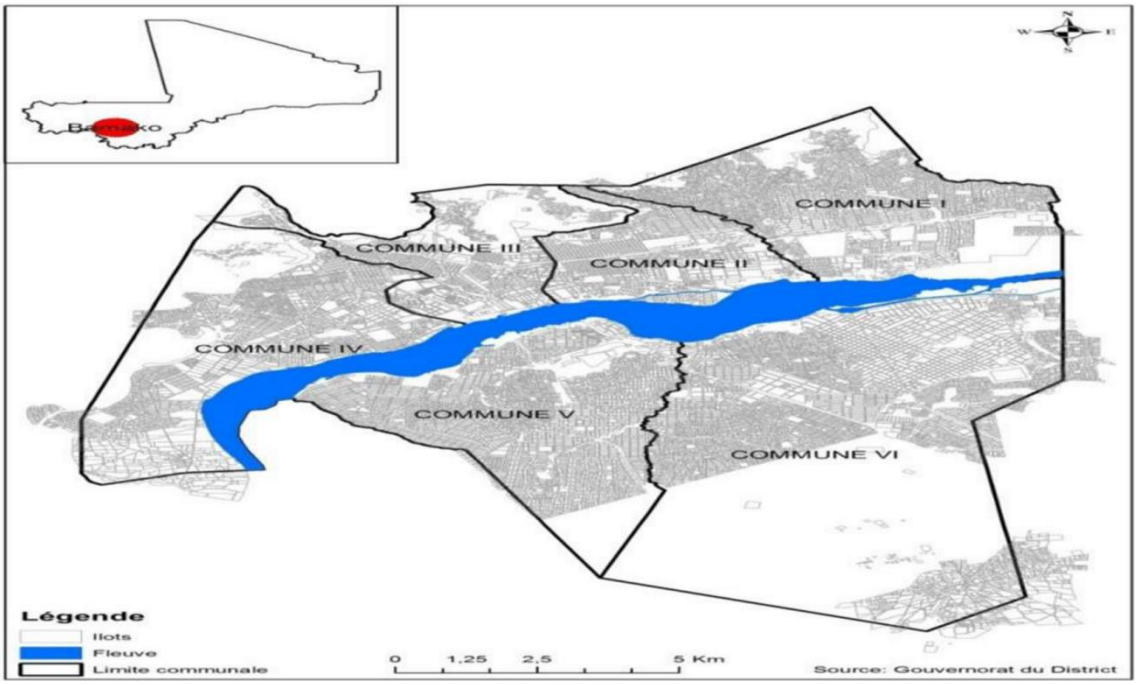


Figure 1: Schéma de la carte de Bamako

1.8.2. Le Laboratoire de Biologie Moléculaire Appliquée (LBMA)

Créé, en 2000 par le Pr Ousmane Koita Pharmacien Biologiste, le LBMA est une spécialité dans la recherche liée à la santé.

Situé sur la colline de Badalabougou au sein de la Faculté des Sciences et Technique du Mali (FST). Le LBMA fait de la recherche et lutte contre les pathologies humaines. Il applique les résultats des recherches dans le domaine des productions végétales et animales. Il contribue à la modernisation de la formation universitaire à travers la biologie moléculaire, en formant des étudiants de Master, de PhD Sciences Biologiques et Agronomiques, de Doctorat de la faculté de Pharmacie, de la Faculté de Médecine et d'Odontostomatologie et aussi des doctorants uniques de science de l'ISFRA, l'USTTB et de l'Université de Tulane. Le LBMA vise à être une infrastructure capable de lever les contraintes liées au développement du Mali par la biologie moléculaire.

Il compte sept unités de recherche :

- **Unité d'Entomologie**

Elle s'occupe de l'étude des insectes qui sont des excellents sujets efficaces et économiques utilisés fréquemment dans les laboratoires de recherches en sciences

- **Unité de Zoonose**

Elle s'occupe du diagnostic des maladies transmises à l'Homme par les animaux.

- **Unité de Parasitologie**

Cette unité s'occupe des travaux liés à la parasitologie surtout le paludisme et les maladies tropicales négligées. Elle supervise les aspects cliniques parasitologues des essais cliniques et l'évaluation de l'efficacité thérapeutique des CTA avec le financement de l'USAID

- **Unité de Biologie Végétale**

Ce service participe dans la création et la modification des végétaux

- **Unité Génomique**

Elle s'occupe de la détection de mutations liées à la résistance, aux médicaments, à la sévérité de la maladie.

- **Unité Clinique : elle assure la coordination des activités clinique en évaluant** les paramètres hématologiques et biochimiques notamment ceux liés à la fonction du foie et des riens et l'électrophorèse de l'hémoglobine.

- **Unité Chromatographie**

Dernière unité du LBMA, Cette unité travaille sur les contaminants chimiques et biologiques dans les domaines environnementaux, alimentaires et cliniques.

1.9. Méthode d'analyse multi-résidus dans les différentes matrices Le schéma général de toute technique d'analyse de résidus de pesticides comprend principalement :

- Les opérations de prélèvement de la matrice (l'eau pour notre étude).
- L'extraction des substances actives de la matrice (l'eau) par des solvants organiques appropriés.
- La purification qui permet de séparer les molécules recherchées des impuretés issues de la matrice, susceptibles d'interférer lors du dosage.
- La quantification par chromatographie en phase gazeuse (CPG) ou chromatographie en phase liquide (CPL) ou Chromatographie en phase Liquide Ultra Performante

(CLUP) couplée à des détecteurs spécifiques et sensibles, telle que la spectrométrie de masse en tandem qui est un mode de détection sélectif et très sensible.

Ces étapes doivent être menées avec précaution car elles influent sur la fiabilité et l'exactitude des résultats.

1.9.1. Extraction des pesticides

L'extraction nécessite l'usage d'un solvant polaire ou apolaire selon la molécule recherchée et une technique d'extraction adaptée (extraction par solvants organiques, extraction liquide/liquide, extraction en phase solide etc.). La technique d'extraction doit être aussi spécifique que possible pour permettre d'isoler le plus sélectivement possible les pesticides sans altérer leur structure (14).

1.9.2. Purification des extraits

Les extraits contiennent les pesticides recherchés et d'autres composés qui doivent être éliminés avant l'analyse. L'élimination des débris, qui est une étape plus ou moins critique selon la nature de l'échantillon et le niveau de concentration recherché, est appelée purification ou simplification de la matrice, lavage de l'échantillon.

1.9.3. Extraction en phase solide

L'extraction en phase solide est une technique de prétraitement courant utilisée dans les laboratoires. Elle permet l'extraction, la purification des analytes avant leur quantification et supprime la plupart des problèmes rencontrer avec l'extraction liquide-liquide, améliore aussi le taux de recouvrement. La SPE est rapide (30 minutes dans la plupart des cas), facile à réaliser et peut être automatisé, en plus elle utilise une faible quantité de solvants et est parfaitement adaptée au prétraitement des échantillons des matrice complexes tel que, l'urine, le sang, les aliments, l'eau etc. (50).

1.9.3.1. Procédure de SPE Elle comporte 4 étapes :

- **Etape 1 : Conditionnement**

Le sorbant ou absorbant est préparé (mouiller avec un solvant) pour l'échantillon avec du méthanol, puis d'eau acidifiée.

- **Etape 2 : Rétention ou chargement**

Filtrer l'analyte désiré ou les composantes non-désirées de la matrice en chargeant la colonne avec l'échantillon.

- **Etape 3 : Rinçage ou lavage**

Le lavage a été fait afin d'enlever les analytes non désirés qui auraient pu être absorbés par l'absorbant. Il se fait avec un mélange d'eau : méthanol (95 :5%).

- **Etape 4 : Élution**

La collection sélective des analytes désirés de la cartouche ou colonne en fonction de leur affinité. Ici on utilise du méthanol.

L'éluant est ensuite récupéré dans des vials (fioles) pour être analyser.

1.10. Identification et dosage des pesticides

Les extraits purifiés sont le plus souvent analysés par chromatographie pour l'identification des pesticides et la quantification des teneurs.

1.10.1. Chromatographie en phase liquide

1.10.1.1. Définition et aspects théoriques

La chromatographie est une technique physico-chimique de séparation basé sur les différences d'affinités des analytes à l'égard de deux phases, l'une stationnaire ou fixe, l'autre mobile (51). Dues à la nature et aux propriétés différentes de la phase mobile et de la phase stationnaire, il existe une grande variété de chromatographies. La première manière de classer cette technique se base sur la nature de la phase mobile. Parmi les plus connues, on distingue la chromatographie en phase liquide (CL), celle en phase gazeuse (CG) (25,27,51). Une classification en fonction du support de la phase stationnaire est également possible : on distingue notamment la chromatographie planaire (sur couche mince – CCM) de la chromatographie sur colonne qui regroupe la CL, la GC et la CPS. Les techniques chromatographiques

peuvent aussi être classifiées en fonction des interactions entre les analytes et la phase stationnaire. On retrouve parmi les principales la chromatographie d'adsorption (ou d'affinité), la chromatographie de perméation, la chromatographie de partage ou encore celle à échange d'ions. Finalement on peut classer la chromatographie en fonction de l'application pour laquelle elle est utilisée. On distingue la chromatographie analytique, utilisée à des fins d'identification et de quantification. Pour ce faire, elle est couplée à divers détecteurs comme l'UV, ou encore la SM. D'autre part, il y a la chromatographie préparative. Très utilisée dans l'industrie chimique et pharmaceutique, elle permet d'isoler et de purifier de grandes quantités de produits au cours de processus de synthèse souvent complexes. Dans ce cas-là, un collecteur de fraction est requis
(51).

Ainsi, la diversité des techniques chromatographiques offre des possibilités de combinaisons quasi illimitées aux analyticiens. Dans un laboratoire d'analyses biomédicales, on retrouve très souvent plusieurs de ces techniques chromatographiques. Même si la chromatographie planaire se fait de plus en plus rare, la chromatographie sur colonne est, quant à elle, très largement utilisée. Historiquement, c'est la CG qui a fait son apparition en premier dans les laboratoires de toxicologie, mais depuis une dizaine d'années, la CL a pris le dessus grâce notamment à la possibilité d'analyser des composés peu volatils, thermolabiles et de hauts poids moléculaires. De plus, la CL offre une sélectivité supérieure de par le choix des phases stationnaires mais également des phases mobiles. En comparaison de la CG où la phase mobile est constituée d'un gaz inerte, les analytes, en CL, interagissent aussi bien avec la phase stationnaire qu'avec la phase mobile.

Les améliorations constantes, apportées depuis les années 90 à l'interface CL-SM, ont également favorisé l'implantation de cette technique dans les laboratoires biomédicaux. Cet aspect sera discuté en détail dans la suite de ce chapitre.

1.10.1.2. Chromatographie en phase liquide en phase inverse

Suivant la nature des colonnes employées, la CL peut se pratiquer en phase normale ou en phase inverse (RP-CL).

La CL en phase normale est utilisée pour séparer des composés polaires tels que des sucres ou des acides aminés. De nature polaire, la phase stationnaire est souvent constituée de silice vierge ou greffée avec des groupements polaires. La phase mobile est, quant à elle, complètement apolaire. La séparation en phase normale fait intervenir des interactions du type ponts hydrogènes ou ioniques. Ces conditions s'avèrent peu propices à la séparation des molécules pharmaceutiques et des drogues qui sont généralement apolaires. C'est pour cette raison que la CL en phase normale n'est que très rarement utilisé.

La chromatographie à polarité de phase inverse (RP-CL) est de loin le mode le plus utilisé.

Près de 80 % des applications biomédicales sont développées sur ce type de support chromatographique. La phase stationnaire est généralement constituée de silice ou d'un polymère, greffés de chaînes alkyles (C18, C8, ou C4) ou d'autres groupements fonctionnels tels que des groupes phényles ou cyano.

La phase mobile est, quant à elle, composée d'un mélange hydro-organique. Ce mode séparatif repose donc sur la différence d'hydrophobie entre la phase stationnaire apolaire et la phase mobile polaire. Les analytes, présents dans l'échantillon, sont entraînés à travers la colonne par l'action de la phase mobile.

Le principal avantage de la RP-CL réside dans son côté versatile. En plus des différents types de support et de greffage mis à disposition, Il est possible de jouer sur les proportions du mélange de solvants pour augmenter ou diminuer la force éluant ainsi que sur le pH de la phase mobile (51).

1.10.2. Chromatographie en phase liquide à haute température

La chromatographie en phase liquide à haute température (CLHP) est une approche qui permet d'augmenter le débit de la phase mobile sans générer de surpression tout en conservant la même colonne CL (51). Le principe de la CLHP

repose sur le chauffage de la phase mobile en amont de la colonne analytique ce qui a pour conséquence de réduire la viscosité du mélange de solvants. Très peu appliquée en pratique, d'une part, certains composés thermolabiles pourraient être altérés par ce processus et, d'autre part, l'échauffement de la phase mobile engendre une augmentation non négligeable du bruit de fond ionique (au niveau de la détection SM).

1.10.3. Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse (CG) est une technique de séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition (figure 2). La CG est couramment utilisée pour l'analyse multi résidus de pesticides grâce aux grandes sélectivités et sensibilité pouvant être atteintes ceux de la CLHP. Elle est employée en général pour l'analyse de molécules thermostables, volatiles ou semi-volatiles, non ou moyennement polaires Elle permet l'identification et la quantification de composés organiques à l'état de traces, un gaz est utilisé comme phase mobile, la phase stationnaire étant un film liquide recouvrant une phase granulaire solide ou les parois d'une colonne capillaire. Lorsque l'échantillon est injecté dans la colonne, les composés organiques sont vaporisés et transportés par le gaz vecteur à travers la colonne à différentes vitesses selon les différences de coefficients de partition entre phases mobile et stationnaire. À sa sortie de la colonne, le gaz passe à travers un détecteur approprié. Divers détecteurs peuvent être utilisés, notamment un détecteur à ionisation de flamme (DIF), un détecteur par capture d'électrons (DCE) et un de détecteur azote-phosphore (DAP) (52,53).

En fait, la chromatographie en phase gazeuse (CG) s'adresse plus particulièrement aux composés apolaires et semi-polaires, volatils et semi volatils, tandis que la chromatographie en phase liquide (CL) est plus adaptée aux pesticides polaires et semi-polaires, non volatils et thermolabiles. De plus, les avantages de la CL en termes de gamme de pesticides analysables, de sensibilité et de sélectivité sont

évidents, de même que la capacité à analyser une quantité plus importante de molécules au cours d'une même analyse (54,55).

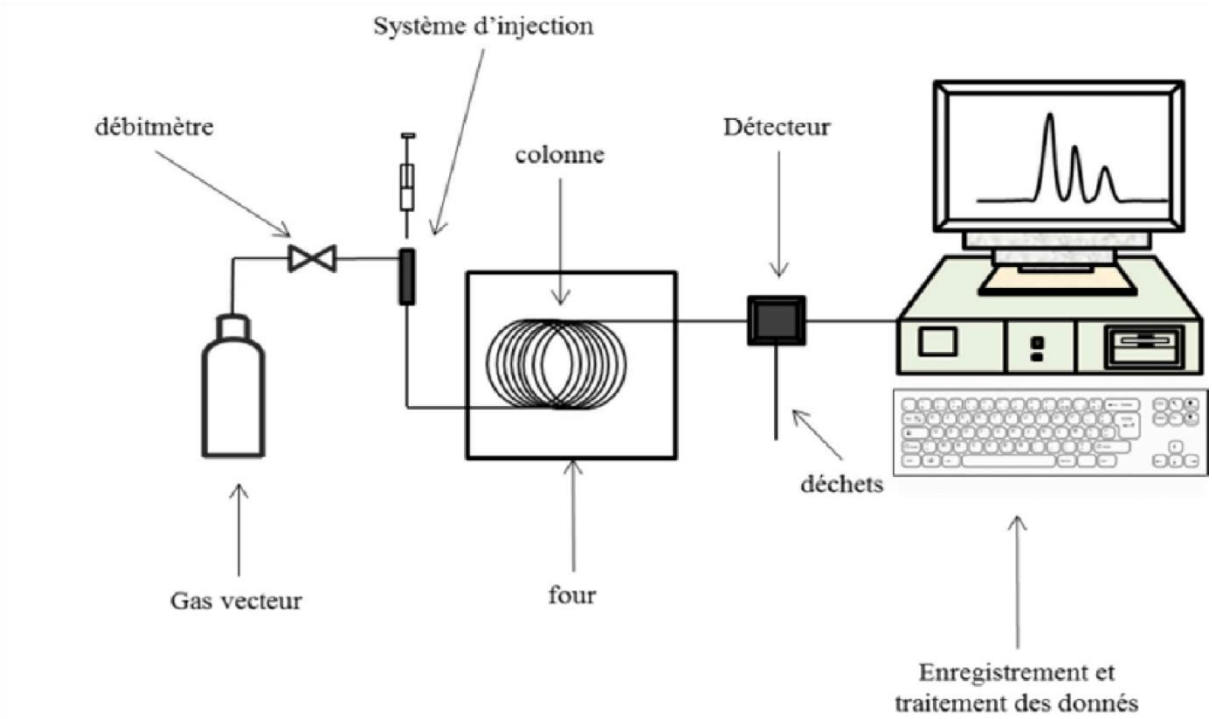


Figure 2: Système de chromatographie en phase gazeuse.

1.10.4. Chromatographie en phase liquide à haute performance

La chromatographie en liquide à haute performance (CLHP) est une méthode physico chimique qui permet de séparer les différents composés présents dans un mélange, son principe est de l'identification et le dosage des composés d'un mélange selon leur affinité pour la phase mobile ou pour la phase stationnaire (56) (figure 3). Différents types de chromatographies existent selon la phase stationnaire : l'adsorption, partage, l'échange d'ions, la paire d'ions, l'échange de ligands, le transfert de charge et l'exclusion stérique (57).

La CLHP à polarité de phase inverse avec un gradient d'élution est la stratégie la plus utilisée pour l'analyse multi-résidus de pesticides (58,59). Elle permet l'analyse de composés ayant des propriétés physico-chimiques variées. Les composés sont alors séparés selon leur différence d'hydrophobie par partage entre la phase stationnaire et la phase mobile. La phase mobile est composée en général d'eau et une phase organique, le méthanol ou l'acétonitrile (51,58). La plupart des

phases stationnaires sont à base de silice chimiquement modifiée par greffage d'une chaîne alkyle octyl C8 ou octadécyl C18 (51,58).

De nombreux pesticides de polarité variée peuvent être efficacement analysés par CLHP à polarité de phase inverse sans aucune étape préalable de dérivation. Ainsi, depuis son introduction au cours des années 1980, la CL couplée à des détecteurs de type ultraviolet (UV) ou fluorescence a été adoptée comme une technique complémentaire à la CG dans le domaine de l'analyse de résidus de pesticides (58).

De par sa large gamme d'application, sa stabilité à long terme, sa facilité d'utilisation, son faible coût et l'amélioration de la sélectivité grâce au détecteur à barrettes de diode (DAD), la détection à l'UV a été longtemps la plus utilisée dans l'analyse de résidus de pesticides. Cependant, l'identification de pesticides dans des échantillons complexes peut être une difficulté pour la CLHP couplée à des détecteurs conventionnels comme l'UV. Manque de sélectivité (grande ressemblance des spectres UV des pesticides d'une même famille chimique) et de sensibilité pour l'analyse de traces de composés présents dans des matrices complexes (32, 60, 61,62).

Le manque de détecteur performant et universel, applicable à une grande variété de composés fut surmonté avec le couplage de la CLPH à la détection par SM grâce au développement d'interfaces adaptées. L'intérêt du couplage de la CLPH à la SM est qu'il permet une bonne séparation, une bonne d'identification et une confirmation de l'existence de composés chimiques de familles différentes (58, 62,63). En plus, la CLPH /SM présente d'autres avantages comme la capacité à détecter des composés très polaires et leurs produits de dégradation sans étape préalable de dérivation (64).

L'échantillon a analysé est injecté dans une colonne, garnie avec la phase stationnaire (fine granulométrique) ; A l'aide d'une pompe, la phase mobile entraîne l'échantillon dont les constituants sont séparés en fonction de leur interaction différentielle avec la phase stationnaire. L'augmentation du débit de la

phase mobile entraine une élévation de la pression dans le système. Les composés ayant une faible affinité pour la phase stationnaire migrent plus rapidement à travers la colonne et sont élués les premiers (ce qui définit leur temps de rétention) sont détectés par un détecteur approprié (73).

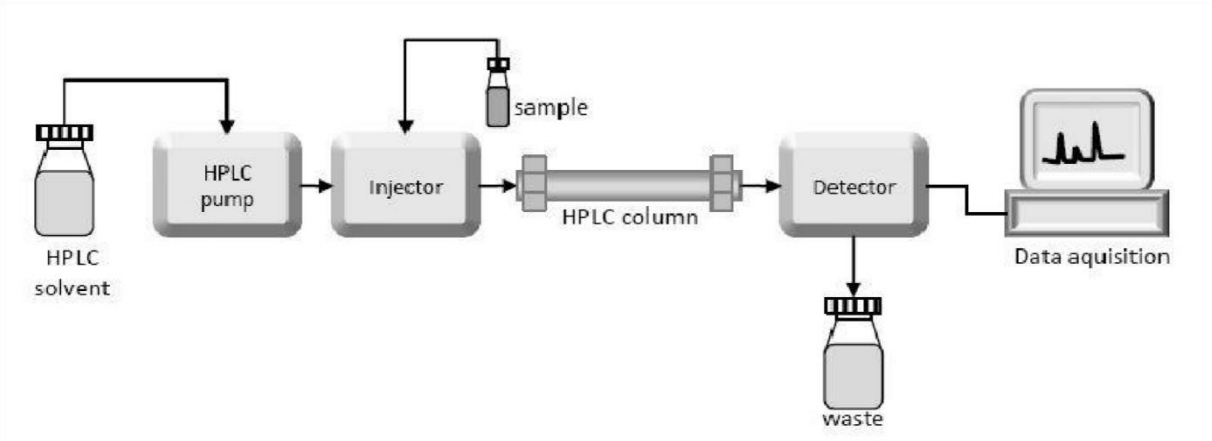


Figure 3: Système de chromatographie en phase liquide à haute performance.

1.10.5. Chromatographie en phase Liquide Ultra Performante (CLUP)

➢ **Définition**

Marque déposée de Waters corporation, introduit en 2004 et faisant appel aux mêmes principes que la CLHP, c'est une technique utilisée pour séparer les différents composants d'un mélange. La CLUP améliore la CLHP dans trois domaines : résolution chromatographique, vitesse d'analyse et sensibilité ().

➢ **Principe :**

La CLPH consiste à l'identification, la quantification et à la séparation des composants d'un mélange en utilisant une haute pression pour pousser les solvants à travers la colonne ().

➢ **Avantage :**

• Réduction de temps d'analyse

• Réduction des débits

• Bonne résolution

• Utilisation de colonnes remplies de particules de plus en plus petites (inférieur à 2µm)

• Pression élevée

1.10.6. Spectrométrie de masse en Tandem

➢ **Définition**

C'est une technique de spectrométrie de masse hybride qui permet de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur rapport masse sur charge (m/z) (51,62).

➢ **Principe**

Elle consiste à sélectionner un ion par une première spectrométrie de masse, à le fragmenter puis à effectuer une autre spectrométrie de masse sur les fragments obtenus (51,65).

Ainsi, tout spectromètre de masse est précédé d'une source d'ionisation. Ces ions sont ensuite soumis, sous un vide poussé, à l'action d'un champ électrique et/ou magnétique selon le type d'analyseur (triple quadripôle dans ce cas). Les forces exercées sur ces ions permettent de déterminer leur rapport m/z. L'analyse par SM peut se résumer en 4 étapes ci-après décrites (51, 62,65) :

• **Ionisation** : l'échantillon porté sous forme de gaz ou de vapeur est ionisé dans la source de l'appareil. De nombreuses sources sont utilisables et diffèrent de par leurs propriétés et de par le type de ions formés (mono chargés ou multi chargés).

• Certaines opèrent sous vide, d'autres à pression atmosphérique (voir section précédente).

• **Accélération** : les ions formés sont focalisés et accélérés par des lentilles électroniques, quadripôles ou hexapôles pour accroître leur énergie cinétique.

• **Séparation** : filtration des ions en fonction de leur rapport m/z par l'analyseur SM.

• **Détection** : les ions terminent leur course en venant frapper le capteur d'un détecteur dont le signal est proportionnel au nombre des ions incidents après séparation.

• **Triple quadripôle ou mode tandem**

L'utilisation de spectromètres de masse en mode tandem fait intervenir trois quadripôles disposés en série (QqQ). Le premier et le troisième quadripôle opèrent normalement, soit en mode balayage soit en mode filtre (m/z sélectionné). Le deuxième quadripôle, intercalé entre Q1 et Q3, fait office de cellule de collision. Sous l'action d'un gaz inerte (N2) appliqué entre les barres du q2, les ions,

accélérés en sortie du premier quadripôle, vont se fragmenter par un phénomène de dissociation induite par collision (CID). Les ions « fils » ou « produits » peuvent ensuite être manipulés au sein du troisième quadripôle (51,62). Grâce à cette configuration, différentes expériences MS ou modes d'acquisition peuvent être effectués, comme l'illustre la figure 4.

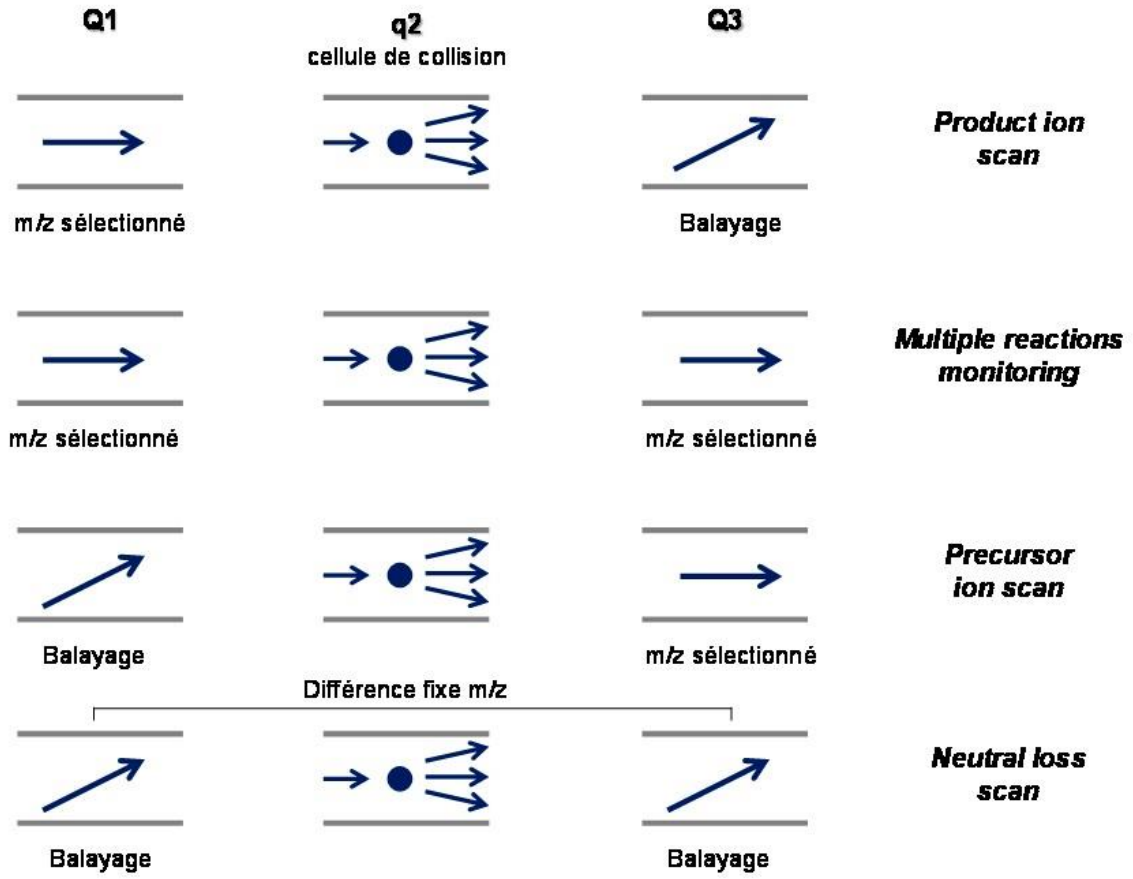


Figure 4: Différents modes d'acquisition d'un spectromètre de masse du type triple quadripôle (QqQ).

Parmi ces différents modes d'acquisition, le MRM est considéré comme la « meilleure référence » pour l'analyse quantitative des molécules. En effet, grâce à la sélection de l'ion parent en Q1 et d'un ion « fils » spécifique du composé d'intérêt en Q3, le mode MRM offre une excellente sensibilité et une excellente sélectivité par rapport au mode SIM ou balayage d'un simple quadripôle. De plus, les appareils QqQ récents offrent des vitesses d'acquisition inférieures à la milliseconde par transition ce qui permet de détecter plusieurs dizaines de transitions MRM par analyse (66).

La géométrie initiale des instruments triple quadripôle était linéaire. Depuis quelques années, des cellules de collision (q2) incurvées à 90° ou 180° ont fait leur apparition (66). Outre le gain de place, cette géométrie permet de diminuer le bruit de fond grâce à une meilleure éviction des espèces neutres.

 Avantage

- Capacité d'étudier diverses molécules
- Capacité à mettre en évidence des métabolites spécifiques aux médicaments ou à une maladie
- Grands nombres d'analyses possible grâce à son automatisation

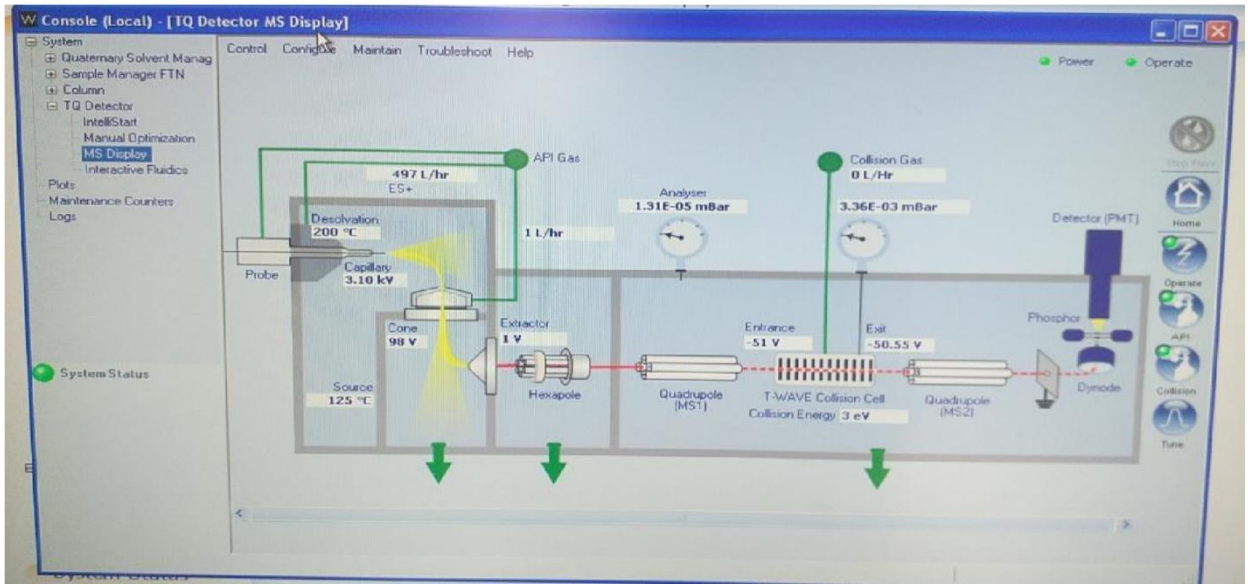


Figure 5: Schéma du principe de la MS/MS

1.10.7. Couplage LC-MS

Pour pouvoir être analysés par un spectromètre de masse, les analytes doivent se trouver sous la forme d'ions. Ce rôle est assuré par la source d'ionisation placée en amont du détecteur MS. Il existe plusieurs types de sources d'ionisation comme l'impact électronique (IE), l'ionisation chimique (IC), ou l'électro spray (IES) (51,62). Certaines sources opèrent sous vide ; comme ceux couplées avec la CG. Comme la CG n'a pas été utilisé dans ce travail, nous ne parlerons que des sources d'ionisation à pression atmosphérique couplées avec la CL.

1.10.7.1. Sources d'ionisation à pression atmosphérique

➢ **Le couplage CL-SM** a fait des progrès grâce au développement et à l'amélioration des sources d'ionisation à pression atmosphérique (IPA), mais aussi grâce à la miniaturisation des colonnes CL et l'utilisation des phases mobiles volatiles. Parmi les sources API les plus fréquemment rencontrées, on trouve l'ionisation électro spray IES (produit par application d'un fort champ électrique sur un liquide traversant un tube) et l'ionisation chimique à pression atmosphérique (ICPA). Contrairement à l'IE, utilisé en CG, ces techniques d'ionisations sont dites douces parce qu'elles permettent d'obtenir l'ion protoné [M+H] + ou déprotoné [M-H] -, et aussi des ions multi chargés [M+nH] n+ ou [M-nH] n-. Les sources IES (utilisée dans notre étude, figure 6) et ICPA permettent l'analyse d'une large gamme d'échantillons en regard de la polarité et du poids moléculaire des analytes. En plus elles sont facilement interchangeables et peuvent être utilisées sur le même SM (51,62).

➢ **L'ionisation électrospray**

L'électro spray est produit par application d'un fort champ électrique sur un liquide traversant un tube à pression atmosphérique. Le champ électrique est obtenu par application d'une différence de potentiel de 2 à 6 kV entre ce capillaire et la contre-électrode (étape 1). Ce champ provoque une accumulation de charges à la surface du liquide située à l'extrémité du capillaire donnant naissance au cône de Taylor (étape 2) (51,67). Lorsque les forces de répulsions coulombiennes deviennent supérieures à la tension superficielle, la surface se rompt donnant naissance à un spray de gouttelettes fortement chargées (étape 3) (68).

Les gouttelettes chargées produites par IES se retrouvent dans une atmosphère souvent chauffée (les sources IES modernes peuvent être chauffées jusqu'à 750°C et elles disposent de gaz de nébulisation N2 également chauffé). L'énergie thermique de l'air ambiant va entraîner l'évaporation progressive des molécules de solvant. Les gouttelettes vont ainsi se réduire jusqu'à atteindre la limite de stabilité de Rayleigh (étape 4). A ce stade, les forces de répulsions électrostatiques sont égales aux forces de tensions de surface. La gouttelette devient ensuite instable et

il s'en suit une explosion coulombienne (ou fission coulombienne) générant des gouttelettes plus petites (étape 5) (69). Ces nouvelles gouttelettes subiront le même processus et cela sur plusieurs générations jusqu'à donner un ion complètement désolvaté (étape 6).

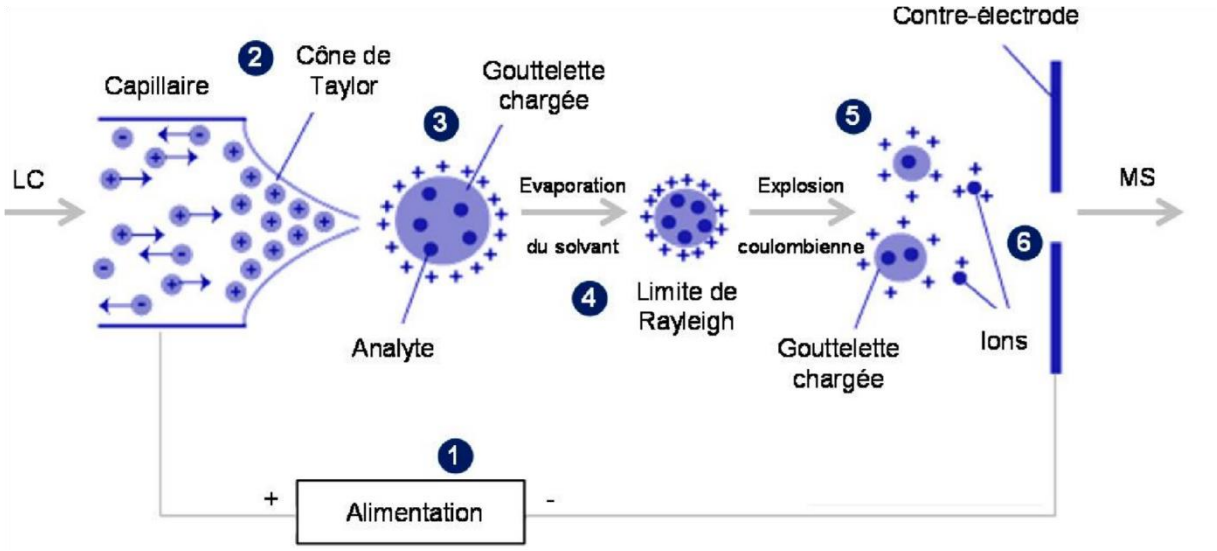


Figure 6: Schéma d'une source IES (adapté d'après http://www.chm.bris.ac.uk/ms/theory/esi-ionisation.html).

II. METHODOLOGIE

2.1. Lieu d'étude

Il s'agit d'une étude prospective. La collecte des échantillons a été faite chez les maraîchers à Bamako (communes I, II, IV, V) et le Laboratoire de Biologie Moléculaire Appliquée (LBMA) a servi à la caractérisation des pesticides dans les eaux recueillies. Les analyses ont été faites au LBMA dans l'Unité de Chromatographie, dernière unité du LBMA, équipée d'une hotte chimique, d'une chaîne CLUP /SM, de réfrigérateur et de congélateur. Cette unité travaille sur les contaminants chimiques et biologiques dans les domaines environnementaux, alimentaires et cliniques.

Notre étude a été menée dans les zones urbaines de Bamako (Mali) entre 2020 et 2021 (Fig. 7) dans le cadre du projet FSPI intitulé " Agriculture urbaine et impacts nutritionnels, sanitaires et environnementaux à Bamako " (AgriSan).

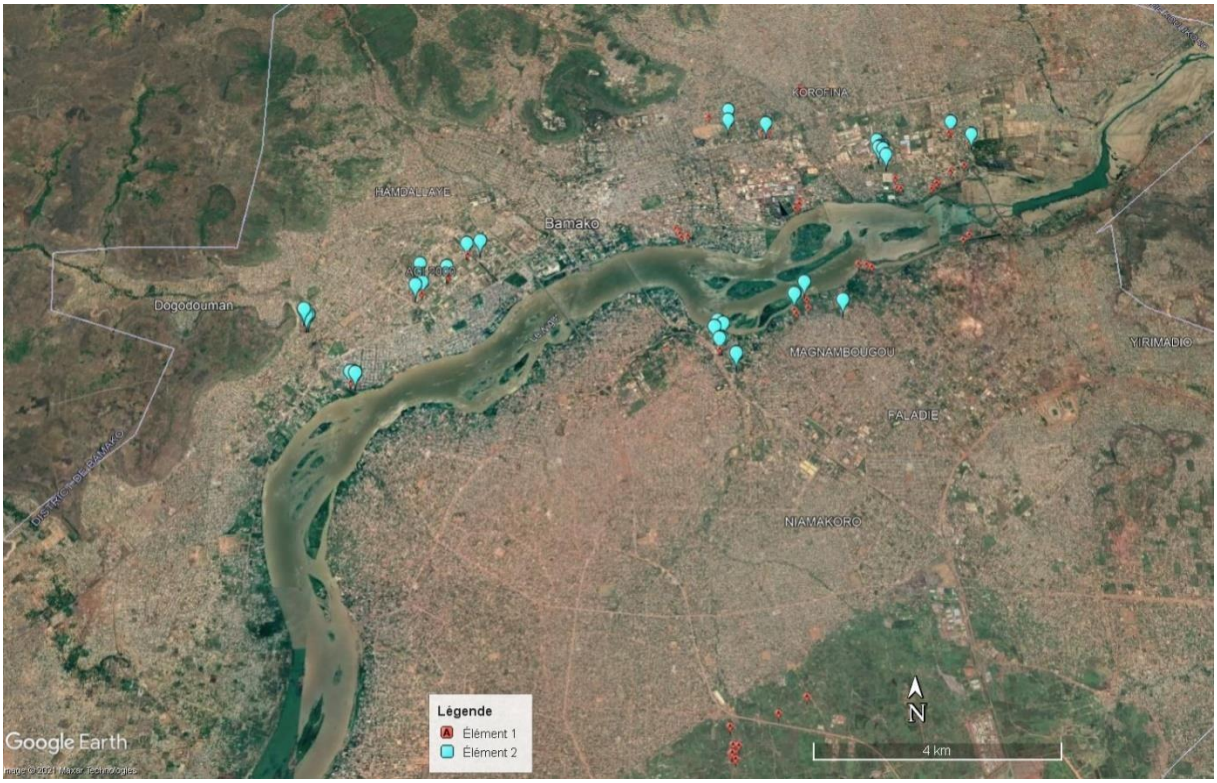


Figure 7: Répartition géographique des maraîchers enquêtés dans le district de Bamako (Mali) (source : Google Earth Pro, 2022 mai).

2.2. Type et période d'étude

C'est une étude prospective qui s'est déroulée entre octobre 2020 et octobre 2021

2.3. Echantillonnage

Une enquête auprès de 84 maraîchers a été réalisée à Bamako en 2019 pour identifier les produits effectivement utilisés et les doses appliquées. Pour la sélection des maraîchers, nous avons couvert toutes les zones de production maraîchère de Bamako, et choisi celles qui étaient les plus proches d'un puits, d'un marigot ou celles qui utilisaient l'eau du fleuve Niger pour irriguer leurs cultures. Au total 80 échantillons d'eau ont été collectés en raison de deux passages soit 40 en Avril durant la saison sèche et 40 en Octobre juste après l'hivernage. Les eaux ont été recueillies dans des bouteilles en plastique d'une capacité d'un litre, transportées dans une glacière jusqu'au laboratoire avant d'être conservées au frais à 4°C.

2.4. Collecte de données sur les pesticides pour le maraîchage

Pour déterminer l'inventaire des pesticides disponibles et utilisés pour le maraîchage, nous avons mené des enquêtes auprès des maraîchers de Bamako (Mali). Pour ce faire une fiche d'enquête était préétablie.

2.5. Réactifs et consommables

- Acétonitrile grade CL/SM : ou cyanure de méthyle composé chimique polaire qui se présente sous forme de liquide incolore, d'odeur sucrée et est le nitrile organique le plus simple, solvant de choix pour tester une réaction chimique inconnue.
- Méthanol grade CL/SM : ou alcool méthylique composé chimique polaire qui à température ambiante est un liquide incolore, volatil, inflammable, toxique et d'odeur caractéristique. Il est le plus simple des alcools.
- Acide formique pour analyse : ou acide méthanoïque le plus simple des acides carboxyliques. Il se présente sous forme de liquide incolore et d'odeur pénétrante, ajouté à la phase mobile pour une meilleure rétention des composés sur la colonne.
- Eau Ultra pure : eau ne contenant que du H_2O.

➢ Acétate d’ammonium grade ACS **:** tampon à usage général pour la chromatographie à phase inverse, permet d’améliorer la sélectivité et l’efficacité de la colonne pour une bonne séparation.

➢ Matière active

➢ Papier aluminium

➢ Para film M

➢ Tube à essai de 50mL

➢ Des tubes en verre pour HPLC

➢ Des Embouts en vrac 200µL 1000µL

➢ Des cartouches Oasis HLB6cc

➢ Des seringues de10mL

➢ Gants

2.5.1. Petit matériel

- Une paire de ciseau
- Une calculatrice
- Un marqueur
- Pipette (1000 ,100 et 10 µL)
- Bouteille de 100 mL, 500 mL et 1000 mL
- Flacon de 2 mL

2.6. Extraction et purification des substances actives

Nous avons utilisé l'extraction en phase solide (EPS) pour extraire les différentes substances actives des échantillons. Ce type d'extraction présente l'avantage de réduire la quantité de solvant organique à utiliser par rapport à la méthode d'extraction liquide-liquide. Il permet également de réduire les interférents présents dans la matrice à analyser. Ainsi, les cartouches (Oasis HLB Cartridge, 6 cc) ont d’abord été conditionnées avec 10 ml de méthanol, puis chargées avec 100 ml pour les échantillons troubles et 200ml pour les échantillons limpides d'eau dans chaque cartouche. Afin d'éliminer les analytes indésirables qui auraient pu être adsorbés sur la phase stationnaire, un lavage a été effectué avec 10 ml du

mélange eau-méthanol dans les proportions 95 :5 v/v respectivement. De même, afin de décrocher efficacement les substances actives des pesticides d'intérêt, nous avons élué avec 2 ml de méthanol en raison du pouvoir éluant efficace de ce composé organique (70). Enfin, chaque éluant a été décanté dans un flacon en verre de 2 ml et l'ensemble a été analysé par la CLUP-SM/SM.

2.7. Démarche analytique

2.7.1. Appareillage

CLUP SM/SM

Les échantillons ont été analysés par un chromatographe en phase liquide ultra performant (CLUP, H-Class, Waters). Il est muni d'une pompe quaternaire (QSM Serial G11QSM405A), d'un échantillonneur réfrigéré automatique (FTN Serial E10SDI4899r), d'une colonne C18 (ACQUITY UPLC BEH C18 Column, 130A°,1 .7µm, 2.1mm X100 mm, WATERS), un chauffe-colonne installation en attente (F10CHA076G) et ayant comme détecteur un spectromètre de Masse triple quadripôle couplée en tandem. Cet ensemble est piloté par un ordinateur muni de logiciels d'exploitation et d'acquisition des données de type Mass Lynx V41.

Nous avons eu à recours à une pompe à vide, un vortex et une balance électronique.

2.7.2. Détermination des temps de retentions des matières actives

Pour trouver ces temps de retentions, la chromatographie en phase liquide ultra performance (CLUP, H-Class, Waters) a été utilisée. Deux microlitres de chaque matière actives de pesticides (à 0,5 mg/L) étaient injectés dans l'UPLC. Les pesticides étaient séparés sur une phase stationnaire (ACQUITY UPLC BEH C18 Column, 130Å, 1.7 µm, 2.1 mm X 100 mm, Waters) à un débit de 0.3 ml/min. Une colonne de garde Vanguard (ACQUITY UPLC BEH C18 VanGuard Precolumn, 130Å, 1.7 µm, 2.1 mm X 5 mm, Waters) protégeait la colonne analytique. L'élution des pesticides s'effectuait par mélange progressif d'un solvant A (Eau ultra pure, 0.1% acide formique+ 10mM d'acétate d'ammonium) et d'un solvant C (99,9 %Méthanol, 0.1 % acide formique+ 10mM d'acétate d'ammonium). Le gradient d'élution CLUP a commencé avec 2% de solvant C

pendant 0,8 minutes, suivi d'un gradient de 70% C en 7,7 min et d'un deuxième gradient de 95% C en 1 min. La colonne a été équilibrée avec 95% C pendant 1,3 min, puis 2% de C pendant 2 min avant l'injection suivante. Les molécules séparées sont amenées au spectromètre de masse dans lequel elles sont ensuite ionisées par une source électro spray (ISE) suivant les paramètres de détection optimisés obtenus.

 Conditions chromatographiques

- **Phase mobile**

(A)Eau plus acide formique à 0,1% + 10 mM d'acétate d'ammonium.

(C)Méthanol plus acide formique à 0 ,1% + 10 mM d'acétate d'ammonium.

- **Solution de lavage**

Strong Wash: méthanol eau (50:50)

Seal Wash: methanol eau (10:90)

- **Phase stationnaries**

ACQUITY UPLC BEH C18 Column, 130A°, 1 .7µm, 2.1mm X100 mm,

WATERS

- **Volume d'injection** : 2µL
- **Débit :** 0,3mL /min
- **Temps :** 14 à 18 min

III. RESULTATS

3.1. Inventaire des pesticides utilisés pour le jardinage à Bamako. Au cours de l'enquête effectuée auprès des maraichers, nous avons recensé 30 pesticides, formulés à partir de 17 substances actives appartenant à 11 familles chimiques (tableau 4), (Le Bars et al. 2020).

Tableau IV: Répartition des 30 produits phytosanitaires inventoriés chez les maraichers de Bamako.

Pesticides	Effectifs	Pourcentage (%)
Herbicides	12	40
Insecticides	18	60
Total	**30**	**100**

Les produits phytosanitaires inventoriés étaient des herbicides et des insecticides représentant respectivement 40 % (12/30) et 60% (18/30) dans la ville de Bamako.

Tableau V: Familles chimiques retrouvées dans les produits phytosanitaires.

Famille chimique (11)	Effectifs	Pourcentage (%)
Phosphonoglycine	8	24
Aryloxyphenoxypropionate	1	3
Sulfonylurée	1	3
Bipyridyliume	2	6
Carbamate	3	9
Cyclo-octane	1	3
Dérivés des micro-organismes	2	6
Néonicotinoïde	4	12
Organophosphate	2	6
Oxadiazine	1	3
Pyréthrinoide	9	25
Total	**34**	**100**

Les pyréthrinoides étaient les plus représentés soit 25% des pesticides utilisés par les maraichers.

Tableau VI : Les molécules actives retrouvées dans les produits.

Molécule active (17)	Effectifs	Pourcentage (%)
Glyphosate	8	22
Haloxyfop P-méthyle	1	3
Nicosulfurone	1	3
Paraquat	2	6
Carbofurane	2	6
Méthomyle	1	3
Métaldéhyde	1	3
Abamectine	1	3
Emamectine benzoate	1	3
Imidaclopride	1	3
Acétamipride	3	8
Profénofos	2	6
Chlorpyriphos	1	3
Indoxacarbe	1	3
Deltaméthrine	2	6
Lambda-cyhalothrine	4	11
Cyperméthrine	3	8
Total	**35**	**100**

Le glyphosate était retrouvé dans huit produits soit 22%.

Tableau VII: Homologation par le Comité Ouest Africain d'Homologation des Pesticides des matières actives contenues dans les herbicides et les insecticides inventoriés chez les maraichers à Bamako.

Pesticides	Effectifs de matières actives	Effectifs de matières actives homologuées	Pourcentage (%)
Herbicides	4	2	16.67
Insecticides	13	10	83.33
Total	**17**	**12**	**100,0**

Ce tableau indique que parmi les herbicides utilisés par les maraichers, seulement 16,63% des matières actives sont homologuées par le Comité Ouest Africain d'Homologation des Pesticides tandis que 83,33% des matières actives contenues dans les insecticides sont homologuées.

3.2. Analyse des échantillons d'eau collectés chez les maraichers de Bamako en avril et octobre 2021

Nous avons utilisé 28 matières actives afin d'estimer leur temps de rétention pour un départ, et seulement les protocoles ont été établis pour 7 standards avec un temps de rétention bien défini.

Tableau VIII: Estimation du temps de rétention des matières actives.

Matières Actives	Temps de retentions (min)
Prométhrine	7,53
Atrazine	7,91
Emamectine benzoate	9 ,81
Bifenthrine	13,3
Cyperméthrine	10,3
Alphacyperméthrine	10,57
Deltaméthrine	10,49

Les différents protocoles utilisés pour les 28 standards des matières actives nous ont permis d'estimer le temps de rétention de standards de 7 substances actives qui sont la cyperméthrine, la deltaméthrine, la bifenthrine l' alphacyperméthrine (famille chimique des pyréthrinoïdes), la Prométhrine et l'atrazine (famille chimique des triazines) et enfin l' émamectine benzoate (famille des dérivés des microorganismes)

Au total 80 échantillons ont été analysés à raison de deux passages soit en Avril saison sèche et en Octobre soit 40 par passage juste après l'hivernage avec le protocole avec les 7 standards.

Tableau IX: Nombre d'échantillons contenant de l'Emamectine

Matières actives	**Avril 2021**		**Octobre 2021**	
Emamectine	Effectifs	**Pourcentage %**	Effectifs	**Pourcentage %**
Oui	8	20	2	5
Non	32	80	38	95
Total	**40**	**100**	**40**	**100**

Les résultats des analyses chromatographiques l'émamectine a été retrouvé durant les 2 passages.

Tableau X: Nombre d'échantillons contenant de Cyperméthrine.

Matières actives	**Avril 20 21**		**Octobre 20 21**	
Cyperméthrine	**Effectifs**	**Pourcentage %**	**Effectifs**	**Pourcentage %**
Oui	2	5	1	2,5
Non	38	95	39	87,5
Total	**40**	**100**	**40**	**100**

Ce tableau montre qu'on a retrouvé la Cyperméthrine en Avril et en Octobre.

Tableau XI: Représentation des traces de Prométhrine contenues dans les échantillons.

Matières actives	Avril 2021		Octobre 2021	
Prométhrie %	**Effectifs**	**Pourcentage**	**Effectifs**	**Pourcentage %**
Oui	0	0	1	2,5
Non	40	100	39	87,5
Total	**40**	**100**	**40**	**100**

Ce tableau indique que la Prométhrie a été retrouvée seulement en Octobre.

Tableau XII: Les traces d'Atrazine retrouvés dans les échantillons.

Matières actives	Avril 2021		Octobre 202 1	
Atrazine	**Effectifs**	**Pourcentage**	**Effectifs**	**Pourcentage %**
Oui	0	0	4	10
Non	40		36	90
Total	**40**	**100**	**40**	**100**

Tableau XIII: Nombre de traces de bifenthrine retrouvé dans leséchantillons d'eau.

Matières actives	Avril 2021		Octobre 20 21	
Bifenthrine	**Effectifs**	**Pourcentage %**	**Effectifs**	**Pourcentage %**
Oui	0	0	3	7,5
Non	40	100	37	82,5
Total	**40**	**100**	**40**	**100**

Elle a été retrouvée seulement en Octobre.

IV. COMMENTAIRES ET DISCUSSION

Comme toute étude scientifique, nous avons été confrontés à certaines difficultés pendant la réalisation de cette thèse. Les principaux problèmes ont été rencontrés avec notre chaîne UPLC de part sa complexité, la non maitrise du logiciel, mais aussi de la sensibilité de la machine aux variations électriques. Le manque de réactifs a souvent mis l'étude en retard.

Le manque de similarités des temps retentions a posé également des difficultés quant à l'interprétation des résultats obtenus.

L'enquête a permis de retrouver deux types de pesticides utilisés par les maraichers de Bamako qui sont les herbicides et les insecticides. Les insecticides étaient les plus représentés soit 60% (18/30) dans la ville de Bamako. Cela s'explique par le fait que les maraichers ciblent plusieurs pestes pour une bonne protection de leur culture. Ce résultat concorde avec les études réalisées par Amadou Diop (2014), ACTA, Index phytosanitaire (2002) et Seydou Traoré (2020) ont trouvés qu'au niveau des pays tropicaux, plus de 50% des produits appliqués sont des insecticides.

Le spectre était plus large chez les insecticides qui contenaient 64% de familles chimiques comparé à celui des herbicides. Il est connu que diverses pestes sont considérées comme des ravageurs et la gestion de la résistance poussent les fabricants à mettre sur le marché plusieurs familles chimiques.

Dans notre étude, les pyréthrinoïdes présentaient plus de matières actives que les autres familles chimiques soient 25% (5/17), ce sont les molécules comme le chlorpyriphos, l'indoxacarbe, la deltaméthrine, la lambda-cyhalothrine, la cyperméthrine, des résultats similaires ont été rapportés par Le Bars et al (2022) avec 29%. Les herbicides utilisés par les maraichers, seulement 16,66% (2/12) des matières actives sont homologuées par l'Union Européenne tandis que 83,33 % (10/12) des matières actives contenues dans les insecticides sont homologuées. Une récente étude (Le Bars, 2022) a montré que les insecticides

utilisés dans la culture du coton se retrouvaient dans le maraichage, cela est du fait la CMDT fournit les insecticides homologués par le COAHP (ex CSP).

Au total quatre-vingt échantillons d'eau ont été analysées par CLUP SM/SM. Parmi les quatre-vingt échantillons analysés dix échantillons avaient un aspect trouble. La méthode analytique telle qu'optimisée dans le cadre de la présente thèse a permis d'identifier les traces de prométhrine, d'atrazine, d'émamectine benzoate, de cyperméthrine et de la bifenthrine contenues dans les échantillons. Par ailleurs on n'a pas pu quantifier ces pesticides, cela peut être dû aux faits que :

Les quantités retrouvées sont inférieure aux limites de quantification ;

- La méthode développée n'est pas adaptée aux molécules recherchées ;
- La sensibilité de l'appareil aux variations d'électricité ;
- Les temps de demi-vie des molécules recherchées ;
- La solubilité des molécules, les insecticides présentent une grande solubilité dans l'acétone et l'acétate d'éthyle selon Seydou Traoré (2020).

Bien que les insecticides (la famille des pyréthrinoïdes) soient les plus utilisés par les maraîchers de Bamako, dans ce cas-ci les biopesticides (émamectine benzoate) sont majoritaires soit 43% des traces retrouvées. Ces résultats pourraient s'expliquer non seulement par la prise de conscience des maraichers aux dangers liés à la mauvaise utilisation des pesticides (par exemple de la famille des pyréthrinoïdes), mais aussi par une utilisation excessive des biopesticides car en temps normal les biopesticides ne persistent pas dans le sol et sont moins toxiques pour la santé à long terme. D'où l'intérêt de leur utiliser comme alternative aux pyréthrinoïdes ou tout autre pesticide toxique dans le but de pratiquer une agriculture non seulement durable et rentable mais aussi moins risqué pour les populations. Cependant l'émamectine benzoate présente des risques aigues pour la santé humaine d'ordre orale, respiratoire, cutané (37,41).

L’atrazine a un potentiel de lixiviation moyen mais proche de la limite supérieure (GUS de 2,6 ; entre 1,8 et 2,8). La constante d'absorption de l’atrazine sur le carbone organique est faible (K_{oc} de 100 ml/g). Elle est donc modérément mobile dans les sols. Sa persistance dans les sols est élevée (100 jours) et, à fortes doses, les résidus peuvent persister pendant environ un mois et contaminer fortement les eaux souterraines par lessivage du sol (36,40). Les insecticides retenus pour cette étude ont tous un faible potentiel de lixiviation (GUS inférieur à 1,8), sont tous immobiles dans le sol, non persistant par contre sont très toxiques pour les organismes aquatiques avec des effets néfastes à long terme.

Parmi les pyréthrinoïdes identifiés, la bifenthrine (non homologuées en Europe) et la cyperméthrine présentent des risques sur la santé humaine à long terme (endocriniennes et respiratoires), et une très forte toxicité pour l'environnement aquatique. Ces résultats montrent d’une manière générale une importante utilisation des pyréthrinoïdes familles de pesticide homologués par le Comité Ouest Africain d’Homologation des Pesticides (COAHP) destinés au coton mais utilisés par les maraîchers du district de Bamako. Cela signifie que l'utilisation des pesticides réglementés en agriculture n'est pas souvent suivie par les agriculteurs et/ou les maraîchers. En effet, l'utilisation de l'endosulfan (un pesticide toxique pour la santé humaine et l'environnement) a été rapportée dans les cultures maraîchères au Togo (Ance-Togo, 2010), au Burkina Faso (70) et au Sénégal (71). La Compagnie Malienne du Textile (CMDT) distribue chaque année des produits phytosanitaires pour le coton. Cela permet de contrôler l'utilisation de ces produits dans la filière coton. Par contre, il n'existe pas une telle distribution pour le maraîchage, ce qui expliquerait l'importance des produits non homologués et l'utilisation des produits pour le coton en maraîchage.

- Cependant, l'utilisation des pesticides non homologués n'est pas sans conséquence sur la santé des maraîchers et des consommateurs de produits maraîchers. Dans ce cas l’atrazine et la prométhrine sont l’exemple parfait,

tous deux non homologuées présentent des risques aigus (cutané et respiratoire) et chronique (sur les organes) pour la santé humaine (37), mais aussi pour l'environnement (37,41).

- La deltacyperméthrine et l'alphacyperméthrine n'ont pas été retrouvés parce qu'au cours de l'enquête les maraichers avaient la non utilisation de ces produits.

CONCLUSION

A l'issue de notre étude 30 produits ont été recensés formules à partir de 17 matières actives appartenant à 11 familles donc les pyréthrinoïdes étaient majoritaires.

Les produits non homologués (30% et 50% respectivement pour les insecticides et herbicides) circulaient à Bamako et étaient utilisés dans la ville de Bamako pour le maraichage.

Les insecticides étaient les plus utilisés soit 60% des produits utilisés.

Les matières actives non homologuées et interdites (atrazine et prométhrine) au Mali et en Europe étaient retrouvées dans les produits phytosanitaires utilisés dans le maraichage à Bamako.

RECOMMANDATIONS

A l'issue de cette étude nous formulons les recommandations suivantes :

 Au ministère de la santé

- Développer et parfaire un système de surveillance des pesticides dans l'eau;
- Créer un centre antipoison et contribuer à la prise en charge des intoxications aux pesticides.

 Au ministère de l'agriculture et de l'élevage

- Retirer les pesticides non homologués sur le marché, organiser des journées de sensibilisation et de formation sur :
  - Mettre en place des systèmes de gestion des pesticides ;
  - La gestion des emballages vides
- Inspecter périodiquement les champs des maraîchers pour s'assurer de l'application appropriée des pesticides

 Aux agriculteurs et autres utilisateurs des pesticides

 Respecter les bonnes pratiques agricoles pour ces substances ;

 Utiliser des équipements de protection pendant les manipulations.

REFRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1 I.Djegbe, Taïra Sarah Tamou-Tabe, Nikita Topanou, F. Murielle SOGLO, Armand Paraiso, Rousseau Djouaka Et C. Nelly Kelome.Variation Saisonnière De La Qualité Physicochimique Et Microbiologique Des Eaux D'irrigation Et Des Légumes Du Site De Maraichage De Bawéra Et Risque Sanitaires Associés.

2 SM. Bayendi Loudit, A. Ndoutoume Ndong, F. Francis. **Le maraîchage périurbain à Libreville et Owendo(Gabon) : pratiques culturales et durabilité.** Cah. Agric., 26, (2017), 45002. https://doi.org/10.1051/cagri/2017026

3 H. De Bon, L. Parrot, P. Moustier. **Sustainable urban agriculture in developing countries. A review**. Agronomy for Sustainable Development, 30(1), (2010), pp. 21-32. DOI: 10.1051/agro: 2008062.

4 J. Crush, B. Frayne, W. Pendleton **The crisis of food insecurity in African cities.** Journal of Hunger & Environmental Nutrition, 7(2-3), (2012), pp. 271292. DOI: 10.1080/19320248.2012.702448.

5 O. Robineau, C. Soulard C. **Comprendre la complexité des liens villeagriculture: intérêt d'une approche par le système agri-urbain. Le cas de Bobo-Dioulasso, Afrique de l'Ouest**. *Natures Sciences Sociétés*, 25, (2017), pp. 36-47. DOI : 10.1051/nss/2017013.

6 M. ERRAMI**, Devenir atmosphérique de bupirimate et transfert de ses métabolites (les diazines) dans l'atmosphére, sa dissipation dans les fruits de tomate et sa dégradation électrochimique**. Thèse de doctorat. Université Ibn Zohr & Université de Reims Champagne-Ardenne,2012.

7 M. Dubbeling, H. de Zeeuw, R. van Veenhuizen. **Cities, poverty and food: multi-stakeholder policy and planning in urban agriculture.** (2010), p. 189. https://ruaf.org/assets/2019/11/Cities-Poverty-and-Food.pdf

8 M.N. Poulsen, P.R. McNabb, M.L. Claytonb, R.A Neff. **A systematic review of urban agriculture and food security impacts in low-income countries**. Food Policy, 55, (2015), pp. 131-146 http://dx.doi.org/10.1016/j.foodpol.2015.07.002

9 P. Agnandji, L. Ayi-Fanou, MAN. Gbaguidi, BF. Cachon, M. Hounha, M. Dikpo Tchibozo, F. Cazier, A. Sanni **Distribution of organochlorine pesticides residues in Solanum macrocarpum and Lactuca sativa cultivated in South of Benin (Cotonou and Seme-Kpodji)** American Journal of Food Science and Technology (2018), 6(1) pp.19-25. DOI: 10.12691/ajfst-6-1-4

10 A.M Balasha, J.S. Houndehin, M.K. Nsele, N.K. Mukendi, J.N.M. Fyama, D. Son. **Vegetable Farmers Knowledge and Safety Practices towards Pesticides: Results from Field Observation in Southeastern DR Congo**. Current Research in Agricultural Sciences, 6 (2), (2019), pp.169-179.

11 Selvaraj, J. Gautam, S. Verma, G. Verma, S. Jain. **Life cycle sustainability assessment of crops in India**. Current Research in Environmental Sustainability, 3, (2021), 100074. https://doi.org/10.1016/j.crsust.2021.100074

12 El Mrabet K. Développement d'une méthode d'analyse de résidus de pesticides par dilution isotopique associée à la chromatographie en phase liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem dans les matrices céréalières après extraction en solvant chaud pressurisé. Thèse de doctorat. Université Pierre et Marie-Curie, 2010, 295 p.

13 I.C.Yadav., Devi N.L., Syed J.H., Cheng Z., Li J., Zhang G., Jones K.C. Current status of persistent organic pesticides residues in air, water, and soil, and their possible effect on neighboring countries: A comprehensive review of India. Sci. Total Environ. 2015;511:123–137. doi: 10.1016/j.scitotenv.2014.12.041.

14 Lambropoulou, D. A.; Albanis, T. A. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2007, 389, 1663-1683

15 De A., Bose R., Kumar A., Mozumdar S. Targeted Delivery of Pesticides Using Biodegradable Polymeric Nanoparticles. Springer; New Delhi, India: 2014.

16 PT. Agbohessi, II. Toko, A. Ouédraogo, T. Jauniaux, SNM Mandiki, P. Kestemont **Assessment of the health status of wild fish inhabiting a cotton basin heavily impacted by pesticides in Benin (West Africa)** Sci. Tot. Environ. (2015), pp.567-584. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2014.11.047

17 S. Worapitpong, S.J. Maruo, N. Neelapaichit, J. Sirivarasai, Piaseu N. **Effects of an insecticide exposure prevention program on exposure and blood cholinesterase levels in Thai farmers. Bangkok**. Medic. J., 13(2), (2017), pp. 2287-0237. DOI:10.31524/bkkmedj.2017.09.007

18 M.C. Tseng, Á. Roel, I. Macedo, M. Marella, J. A. Terra, C. M. Pittelkow. **Synergies and tradeoffs among yield, resource use efficiency, and environmental footprint indicators in rice systems**. Current Research in Environmental Sustainability, 3, (2021) : 100070. https://doi.org/10.1016/j.crsust.2021.100070.

19 Ware G. and Whitacre D., (2004), An introduction to insecticides, 4th Ed. In The Pesticide Book, 6th Ed. Meister Media Worldwide, Willoughby, Ohio, p. 496.

20 AD. Banjo, SA. Aina, O.I. Rije. **Farmers' Knowledge and perception towards herbicides and pesticides usage in Fadama area of Okun-Owa, Ogun State of Nigeria**. Afr. J. of Bas. and Appl. Sci., 2 (5-6), (2010), pp.188194.

21 A. M. Balasha. **Drivers of adoption of integrated pest management among small-scale vegetable farmers in Lubumbashi, DR Congo**. American Journal of Rural Development, 7(2), (2019), pp. 53-59. DOI:10.12691/ajrd-72-2

22 K. Toumi, L. Joly, C. Vleminckx, B. Schiffers. **Exposure of workers to pesticide residues during re-entry activities: A review.** Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal, 25, (2019), pp.193-2215. https://doi.org/10.1080/10807039.2018.1485092

23 R.Rosset, Caude M., Jardy A., (1991) Chromatographie en phase liquide et supercritique, Lavoisier, 919 p.

24 S.Onil, et Louis-Saint Laurent .Jun 2001 ; Guide de prévention pour les utilisateurs de pesticides en agriculture maraichères. *Guide technique.* Cite int www.Irsst.qc.ac

25 S. BAGAYOKO. caracterisation de pesticides (deltamethrine et lambda cyhalothrine) dans les eaux par la chromatographie en phase liquide a haute performance au laboratoire national de la sante de bamako.thèse de doctorat. universite des sciences, des techniques et des technologies. bamako,2020.

26 Tron, Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances, Janvier 2001.

27 S.TRAORE.Contrôle De Qualitédes Moustiquaires Imprégnées D'insecticide Par Hplc Au Laboratoire National De La Sante Á Bamako. Thèse De Doctorat. Université Des Sciences, Des Techniques Et Des Technologies. Bamako, 2020.

28 DeMicco, K.R. Cooper, J.R. Richardson, L.A. White. **Developmental Neurotoxicity of Pyrethroid Insecticides in Zebrafish Embryos.** Toxicological Sciences, 113 (1), (2010), pp. 177–186, https://doi.org/10.1093/toxsci/kfp258.

29 L. Méjanelle, B. Jara, J. Dachs 2020. **Fate of pyrethroids in freswater and marine environments**. Pyrethroid Insecticides, (2020), p-28, 10.1007/698_2019_433.hal-02933589

30 USEPA 2011 **Cumulative Risk Assessments: Pyrethrins/Pyrethroid** (No. EPA-HQ-OPP-2011-0746-0001) U.S. Environmental Protection Agency, Washington, DC. https://www.regulations.gov/document/EPA-HQ-OPP2011-0746-0019.

31 O. Aznar-Alemany, E. Eljarrat, D. Barcelo. **Effect of pyrethroid treatment against sea lice in salmon farming regarding consumers' health**. Food and Chemical Toxicology, 105 (2017), pp.347-354. https://doi.org/10.1016/j.fct.2017.04.036

32 FootPrint. Working Guidebook to the National Footprint Accounts. (2016),73p.

33 Directive PRO2002-02 de l'Agence de réglementation de lutte antiparasitaire 30.

34 Fanigliulo, M. Sacchetti M. **Emamectin benzoate: new insecticide against Helicoverpa armigera**. Communications in Agricultural and Applied Biological Sciences, 73(3), (2008), pp. 651-653. PMID: 19226807

35 K. Mpanga, R. Tronstad, J. Guo, D. S. LeBauer, O. J. Idowu (2021). **On-farm land management strategies and production challenges in United States organic agricultural systems.** Current Research in Environmental Sustainability, 3, (2021), 100097. https://doi.org/10.1016/j.crsust.2021.100067

36 J. Guo, J. Xu, J. Zhang, L. An **Alteration of mice cerebral cortex development after prenatal exposure to cypermethrin and deltamethrin.** Toxicology Letters, 287, (2018), pp. 1-9. https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2018.01.019

37 M. Le Bars, F. Sidibé, E. Mandart, J. Fabre, Ph. Le Grusse, CH.Diakite **Evaluation des risques liés à l'utilisation de pesticides en culture cotonnière au Mali**. Cah. Agric., 29(4), (2020). https://doi.org/10.1051/cagri/2020005

38 T.Benijts, Lambert W., De Leenheer A., Analysis of multiple endocrine disruptors in environmental waters via wide-spectrum solid-phase extraction and dual-polarity ionization LC-ion trap-MS/MS. Anal. Chem., 76 (2004) 704711.

39 ORSB, Observatoire Régional de Santé de Bretagne, Effets chroniques des pesticides sur la santé: état actuel de connaissance (2001). http://www.observatoirepesticides.gouv.fr/index.php?pageid=244

40 O.Samuel, Dion S, St-Laurent L, April M-H. 2012. Indicateur de risque des pesticides du Québec – IRPeQ – Santé et environnement. Québec : ministère de l'Agriculture, des Pêcheries et de l'Alimentation/ministère du Développement durable, de l'Environnement du Québec, 48 p. Disponible sur https://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/602 IndicateurDeRisqueDesPesticides.pdf.

41 D. Gustafson D. **Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. Environmental Toxicity and Chemistry**. Environmental Toxicology and Chemistry, 8, (1989), pp 339-357. DOI:10.1002/etc.56200804.

42 A.Sobek, S. Bejgarn, C. Rudén, L. Molander, M. Breitholtz M. **In the shadow of the Cosmetic Directive- Inconsistencies in EU environmental hazard classification for UV-filters.** Science of the Total Environment, 461-462, (2013), pp. 706–711. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.074

43 S .DIARRA. Evaluation de la qualité des eaux de puits du maraichage dans le district de Bamako. Thèse de doctorat. Université de Bamako, 2009

44 S. Konaté, Commune II : le berceau de Bamako [archive], L'Essor, 24 avril 2009.

45 A.M. Cissé, Commune III : dans un mouchoir de poche ? [archive], L'Essor, 24 avril 2009.

46 D.Djiré, Commune IV : entre tradition et modernité [archive], L'Essor, 24 avril 2009.

47 B. Doumbia, Commune V : La nécessité d'agir [archive], L'Essor, 24 avril 2009.

48 A.O. Diallo, Commune VI : un développement parasite par la spéculation foncière [archive], L'Essor, 24 avril 2009.

49 [PDF] Loi no 96-025 portant statut particulier du district de Bamako adoptée par l'assemblée nationale le 18 janvier 1996 et promulgué par le président de la République Alpha Oumar Konaré le 21 février 1996 [archive], Secrétariat général du gouvernement, consulté le 5 janvier 2009.

50 N.Dujaković, S. Grujić, M. Radišić, T. Vasiljević, M. Laušević **Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography– electrospray–tandem mass spectrometry.** Analytica Chimica Acta, 678(1), (2010) pp.63-72. https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.08.016

51 J.Deglon.Application des spots de sang séché en pharmacologie et en toxicologie. Thèse de doctorat : Univ. Genève, 2012, no. Sc. 4513 DOI : 10.13097/archive-ouverte/unige:26253.

52 F.J.Santos, Galceran M. T. (2002), Trends in Anal. Chem., 21, pp. 672-685.

53 J.Tranchant. (2004), Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson. 504 p.

54 L.Alder.; Greulich, K.; Kempe, G.; Vieth, B. Mass Spectrometry Reviews.2006, 25, 838-865.

55 DHIB Ahlèm. **Validation d'une Méthode d'Analyse des pesticides dans les tomates fraîches par Chromatographie en Phase Gazeuse associée à un comptage par Scintillation Liquide. Projet de Fin d'Etudes Pour l'obtention du Diplôme d'Ingénieur National en Chimie Analytique et Instrumentation**. Faculté des Sciences de Tunis 07/2011; 29 ; 17-44

56 M.Careri, Mangia A., Musci M., J. Applications des systèmes d'interfaçage chromatographie liquide-spectrométrie de masse dans l'analyse alimentaire: résidus de pesticides, de médicaments et de substances toxiques. Chrom. A, 727 (1996) 153-184.

57 Y.Picó, Blasco C., Font G., Applications environnementales et alimentaires de la spectrométrie de masse LC-tandem dans l'analyse des résidus de pesticides: un aperçu. Mass Spectrum. Rev. 23 (2004) 45-85.

58 E.Lacassie, Dreyfuss M. F., Daguet J. L., Vignaud M., Marquet P., Lachâtre G., J. Dosage des résidus de pesticides par chromatographie liquide – spectrométrie de masse par électropulvérisation dans les pommes et les poires. Chrom. A, 830 (1999) 135-143.

59 C.Hogenboom, Hofman M. P., Kok S. J., Niessen W. M. A., Brinkman U. A. Th., J. Dosage des pesticides dans les légumes par chromatographie liquide sur colonne à injection à grand volume – spectrométrie de masse en tandem par électro spray. Chrom. A, 892 (2000) 379-390.

60 **L.G.**Freitas, Götz C. W., Ruff M., Singer H. P., Müller S. R., J. Quantification des nouveaux herbicides tricétones, sulcotrione et mésotrione, et d'autres herbicides et métabolites importants, au niveau ng / l dans les eaux de surface par chromatographie liquide-spectrométrie de masse en tandem. Chrom. A, 1028 (2004) 277-286.

61 **J.Sherma, J.** Current Status of Pesticide Residue Analysis AOAC International, 80 (1997) 283. (en) Stephen M.Chesnut et John J.Salisbury, 2007.The role of UHPLC in pharmaceutical development .Separation science, volume 30, Issue 8, Special issue: High Pressures and high Temperatures in separation Sciences, May 2007, Pages 1183-1190,DOI/10.1002/jssc.200600505.

62 J.Slobodník , van Baar B. L. M., Brinkman U. A. Th., J. Chromatographie liquide sur colonne-spectrométrie de masse: certaines techniques dans les applications environnementales des pesticides polaires et des composés apparentés. Chrom. A, 703 (1995) 81-121.

63 A.Hercegová, Dömötörová M. and Matisová E., J. Méthodes de préparation des échantillons dans l'analyse des résidus de pesticides dans les aliments pour bébés avec détermination chromatographique ultérieure. Chrom. A, 1153 (2007) 54-73.

64 J.Hajslová, Zrostlíková J., Matrix effects in (ultra)trace analysis of pesticide residues in food and biotic matrices. J. Chrom. A, 1000 (2003) 181-197.

65 Rouessac F, Rouessac A. (2004) Analyse Chimique : methods et techniques instrumentals modernes. 6ème ed. Dunod, France.

66 G.Hopfgartner, Husser C, Zell M. (2003). Rapid screening and characterization of drug metabolites using a new quadrupole-linear ion trap mass spectrometer. *J. Mass Spectrom.*38(2):138-50.

67 E.de.Hoffmann, Stroobant V. (2007). Mass spectrometry: Principles and applications. 3rd ed.Wiley, England.

68 A.Gomez, Tang K. (1994). Charge and fission of droplets in electrostatic sprays. *Phys. Fluids* 6,404.

69 P.Kulkarni, Baron P, Willeke K. (2011). Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications. 3rd ed. Wiley, England.vv

70 N.Dujaković, S. Grujić, M. Radišić, T. Vasiljević, M. Laušević **Determination of pesticides in surface and ground waters by liquid chromatography– electrospray–tandem mass spectrometry.** Analytica Chimica Acta, 678(1), (2010) pp.63-72. https://doi.org/10.1016/j.aca.2010.08.016

71 D. Gustafson D. **Groundwater ubiquity score: A simple method for assessing pesticide leachability. Environmental Toxicity and Chemistry**. Environmental Toxicology and Chemistry, 8, (1989), pp 339-357. DOI: 10.1002/etc.56200804.

72 D. Bassole, L. Ouedraogo. **Problématique de l'utilisation des produits phytosanitaires en conservation des denrées alimentaires et en maraîchage urbain et périurbain au Burkina Faso : cas de Bobo Dioulasso, Ouahigouya et Ouagadougou**. Centre International pour la Fertilité des Sols et le Développement Agricole, Ouagadougou, Burkina Faso, (2007) 51 p.

73 [http://www.notre-planete.info/ecologie/alimentation/pesticides.php].

74 M. Sow, S. Marone, S. N'diaye. **Etude socio-économique de l'utilisation des pesticides au Sénégal**. FAO. Institut du Sahel. (2004), 146 p. DOI:10.13140/RG.2.1.1141.7049

75 **Directive- Inconsistencies in EU environmental hazard classification for UV-filters.** Science of the Total Environment, 461-462, (2013), pp. 706–711. https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.05.074

76 J.Tranchant. (2004), Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson. 504 p.

77 Amadou Diop. Diagnostic des pratiques d'utilisation et quantification des pesticides dans la zone des Niayes de Dakar(Sénégal). Thèse de doctorat, Université du Littoral Côte d'Opale,2003.

78 World's fastest growing cities and urban areas from 2006 to 2020 [archive], CityMayors.com

79 C.Hogenboom, Hofman M. P., Kok S. J., Niessen W. M. A., Brinkman U. A. Th., J. Dosage des pesticides dans les légumes par chromatographie liquide sur colonne à injection à grand volume – spectrométrie de masse en tandem par électro spray. Chrom. A, 892 (2000) 379-390.

80 Ance-Togo **Alliance Nationale des Consommateurs et de l'Environnement. Rapport de l'enquête sur l'utilisation des pesticides dans les régions des savanes au Togo: cas de l'endosulfan**. (2010) 38p http://www.ancetogo.org/userfiles/file/Rapport_Final_Endosulfan.pdf

81.https://www.environnement.gouv.qc.ca/eau/flrivlac/mais_soya/rapport-mais-soya-2018-2020.

82 .Stephen M.Chestnut,John J.Salisbury.The role of UHPLC in pharmaceutical development.Journal of separation science;V 30,p1183-1190 (2007). https://doi.org/10.1002/jssc.200600505

FICHE SIGNALETIQUE

Nom : DIALL

Prénom : Aissata

Titre de la thèse :

Année universitaire :

Lieu de Soutenance : Faculté de pharmacie de Bamako (FAPH) **Lieu de dépôt** : Bibliothèque de la Faculté de Médecine, de Pharmacie et D'Odontostomatologie de Bamako.

Tel : (00223) 74152269

Secteur d'intérêt : Toxicologie, Chimie Analytique

Résumé :

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la contribution au contrôle de qualité des eaux utilisées dans les zones maraîchères de Bamako vu que les pesticides représentent un danger pour la santé humaine, animale et environnementale.

L'Objectif général l'expérimentation de la méthode de caractérisation des résidus de pesticides (prométhrine, atrazine, benzoate d'émamectine, cyperméthrine, alpha cyperméthrine, delta cyperméthrine et bifenthrine) dans les eaux de puits des zones maraichères de Bamako par la méthode Chromatographie liquide ultra performante associée à la Spectrométrie de masse en tandem (UPLC MS/MS). Au cours de ce travail, nous avons pu détecter cinq pesticides (Prométhrine, Atrazine, Emamectine Benzoate, Cyperméthrine et Bifenthrine). Cependant nous n'avons pu les quantifier.

Mots-clés : Caractérisation, pesticides, Chromatographie liquide ultra performante (UPLC), Spectrométrie de masse en tandem (MS/MS).

SAFETY DATA SHEET

Name: DIALL

First name: Aissata

Thesis title:

College year :

Place of defense: Faculty of Pharmacy of Bamako (FAPH) Place of submission: Library of the Faculty of Medicine, Pharmacy and of Odontostomatology in Bamako.

Tel: (00223) 74152269

Sector of interest: Toxicology, Analytical Chemistry

Summary:

This study is part of the contribution to the quality control of water used in the market gardening areas of Bamako given that pesticides represent a danger to human, animal and environmental health.

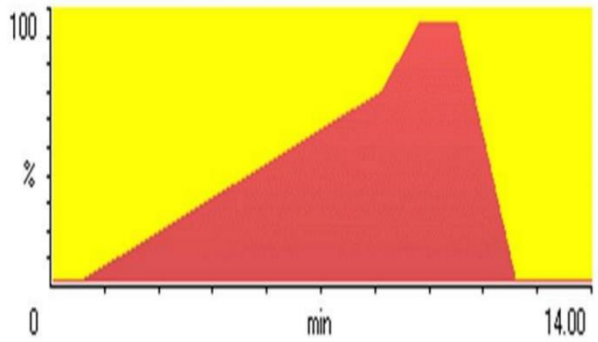
The general objective of testing the method for characterizing pesticide residues (promethrin, atrazine, emamectin benzoate, cypermethrin, alpha cypermethrin, delta cypermethrin and bifenthrin) in well water from market gardening areas of Bamako by the Chromatography method high-performance liquid associated with tandem mass spectrometry (UPLC MS/MS). During this work, we were able to detect five pesticides (Promethrin, Atrazine, Emamectin Benzoate, Cypermethrin and Bifenthrin). However, we were unable to quantify them.

Keywords: Characterization, pesticides, Ultra Performance Liquid Chromatography (UPLC), Tandem Mass Spectrometry (MS/MS).

ANNEXES :

ANNEXE 1

Temps (min)	% de phase mobile A	% de phase mobile B
0	98	2
0,8	98	2
8,5	30	70
9,5	5	95
10,8	5	95
12	98	2
14	98	2



Gradient d'élution de la méthode chromatographique décrit sous forme de tableau (à gauche) et schématique (à droite)

Gradient d'élution de la méthode chromatographique décrit sous forme de tableau (à gauche) et schématique (à droite)

Pipette, marqueur

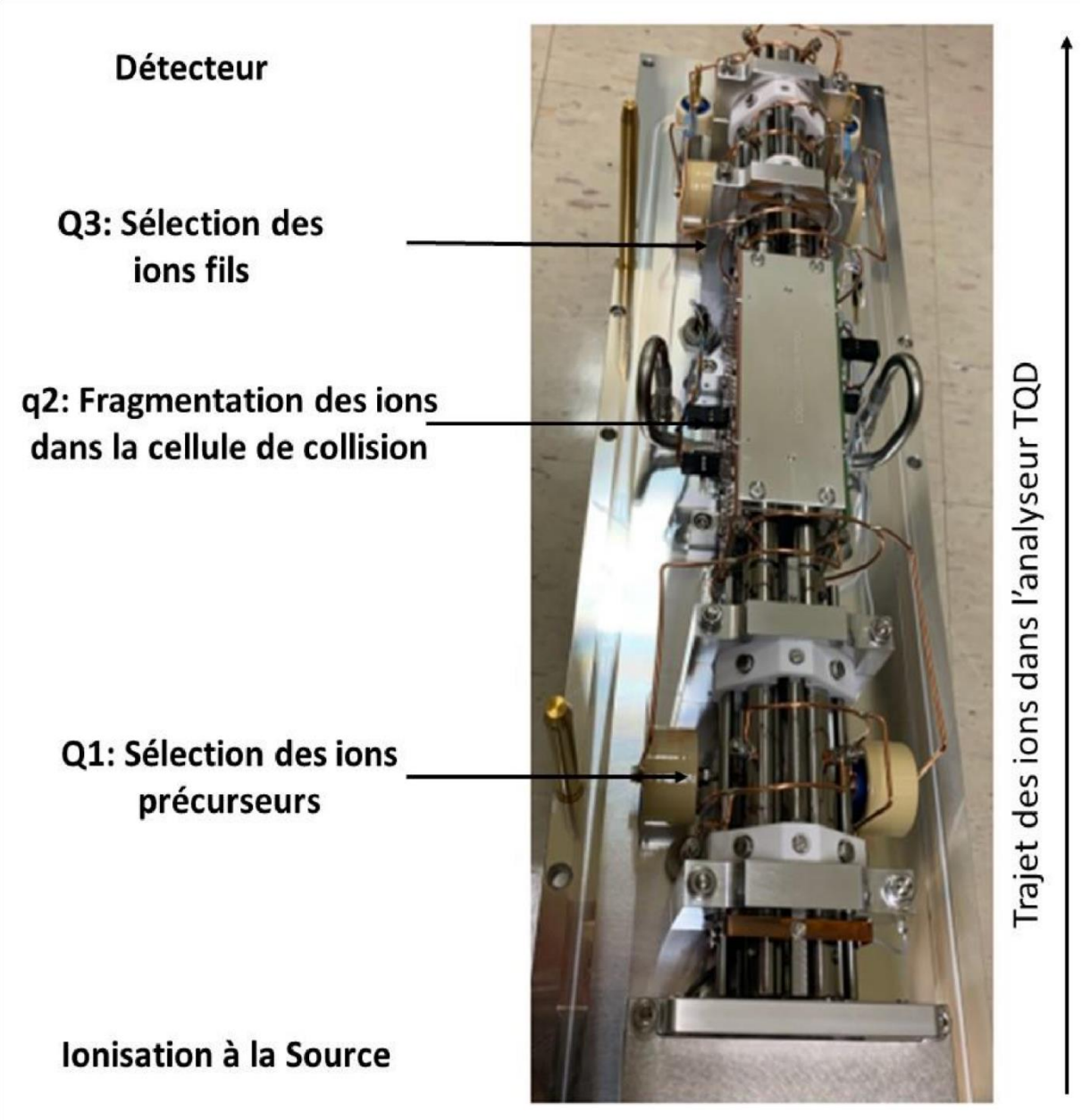
Cartouches

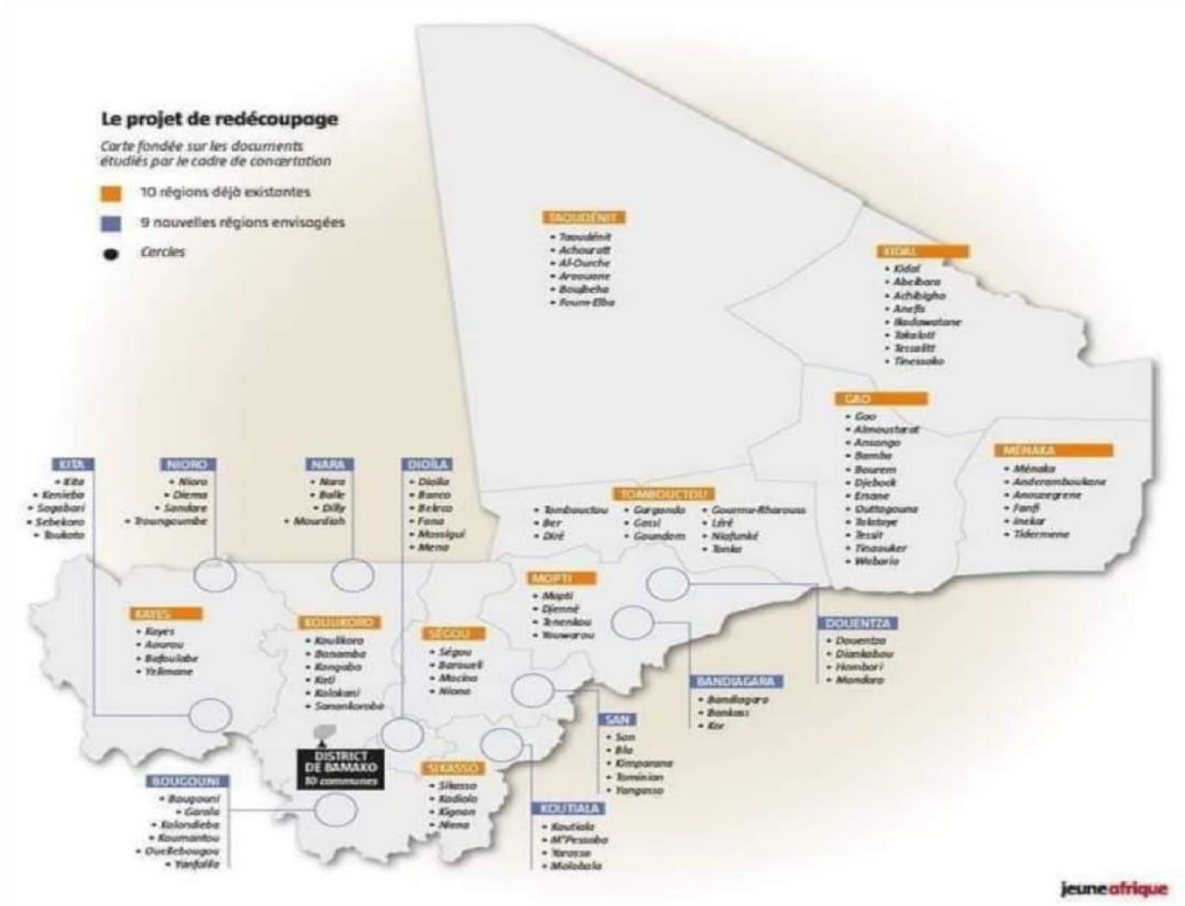
UPLC

Colonne C18

Eau ultra pure, acide formique, acétonitrile

Acétate


Détecteur
Q3: Sélection des ions fils
q2: Fragmentation des ions dans la cellule de collision
Q1: Sélection des ions précurseurs
Ionisation à la Source
Trajet des ions dans l'analyseur TQD


Le projet de redécoupage
Carte fondée sur les documents étudiés par le cadre de concertation
10 régions déjà existantes
9 nouvelles régions envisagées
Cercles
TAOUDÉNIT
• Taoudénit
• Achourath
• Al-Ourche
• Araouane
• Bougbeha
• Foum-Elba
KIDAL
• Kidal
• Abeïbara
• Achéigha
• Anefis
• Ikadawatane
• Ikakatt
• Tessalit
• Tinessako
GAO
• Gao
• Almoustarat
• Ansongo
• Bamba
• Bourem
• Djebock
• Ersane
• Ouattagouna
• Ikataye
• Tessit
• Tinaouker
• Wabaria
MÉNAKA
• Ménaka
• Andéramboukane
• Anouzegrene
• Fanfi
• Inékar
• Tidermene
TOMBOUCTOU
• Tombouctou
• Ber
• Diré
• Gargando
• Gossi
• Goundam
• Gourma-Rharous
• Léré
• Niafunké
• Tonka
KITA
• Kita
• Kéniéba
• Sagabari
• Sébékoro
• Toukoto
NIORO
• Nioro
• Diema
• Sandaré
• Troungoumbé
NARA
• Nara
• Balle
• Dilly
• Mourdiah
DIOILA
• Dioila
• Banco
• Bekro
• Fana
• Massigui
• Meno
MOPTI
• Mopti
• Djenné
• Tenenkou
• Youwarou
KAYES
• Kayes
• Aourou
• Bafoulabé
• Yélimané
KOULIKORO
• Koulikoro
• Banamba
• Kangaba
• Kati
• Kolokani
• Sanankoroba
SÉGOU
• Ségou
• Barouéli
• Macina
• Niono
DOUENTZA
• Douentza
• Diankabou
• Hombori
• Mondoro
BANDIAGARA
• Bandiagara
• Bankass
• Kor
SAN
• San
• Bla
• Kimparana
• Tominian
• Yangasso
DISTRICT DE BAMAKO
10 communes
SIKASSO
• Sikasso
• Kadiolo
• Kignan
• Niena
BOUGOUNI
• Bougouni
• Garalo
• Kolondieba
• Koumantou
• Ouélébougou
• Yanfolila
KOUTIALA
• Koutiala
• M'Pessoba
• Yorosso
• Molobala
jeuneafrique

ANNEXE 2

Tableau XIV: Substances actives inventoriées et leur homologation.

Famille chimique (11)	Molécule active (17)	Homologation
Phosphonoglycine	**Glyphosate**	**Non**
Aryloxyphenoxypropionate	**Haloxyfop P-méthyle**	**Oui**
Sulfonylure	**Nicosulfurone**	**Oui**
Bipyridyliume	**Paraquat**	**Non**
Carbamate	Carbofurane	Non
	Méthomyle	Non
Cyclo-octane	Métaldéhyde	Oui
Dérivés des microorganismes	Abamectine	Oui
	Emamectine benzoate	Oui
Néonicotinoïde	Imidaclopride	Oui
Organophosphate	Acétamipride	Oui
Oxadiazine	Profenophose	Non
Pyréthroide	Chlorpyriphose	Oui
	Indoxacarbe	Oui
	Deltaméthrine	Oui
	Lambda-cyhalothrine	Oui
	Cyperméthrine	Oui

Les herbicides sont représentés en gras.

Tableau XV: Substances actives des insecticides-fongicides inventoriés

Type	Pesticides	Molécule active	Famille chimique
Insecticide (18)	ATTAKAN C 344 SE	Cyperméthrine	Pyréthroide
		Imidaclopride	Néonicotinoïde
	BOMEC 18 EC	Abamectine	Dérivés microorganismes
	CAIMAN B19	Emamectine benzoate	Dérivés microorganismes
	CALIFE 500 EC	Profénofos	Organophosphate
	CARBADAN CARBODAN 3%G	Carbofurane	Carbamate
	CONQUEST C 88EC	Acétamipride	Néonicotinoïde
		Cyperméthrine	Pyrethroide
	DELTACAL 12,5 EC	Deltaméthrine	Pyrethroide
	FURADAN 5 G	Carbofurane	Carbamate
	K-OPTIMAL	Lambda-cyhalothrine	Pyrethroide
		Acétamipride	Néonicotinoïde
	LAMBDA SUPER 2,5 EC	Lambda-cyhalothrine	Pyrethroide
	LIMAC 5 G	Métaldéhyde	Cyclo-octane
	MAGNUM 28 EC	Lambda-cyhalothrine	Pyrethroide
	PICHEN 440	Cyperméthrine	Pyrethroide
		Profénofos	Organophosphate
	SAVAHALER	Méthomyle	Carbamate

	SUNHALOTHRIN 2,5% EC	Lambda-cyhalothrine	Pyrethroide
	SUNPYRIFOS 48% EC	Chlorpyriphos	Organophosphate
	TAMEGA 25 EC	Deltaméthrine	Pyrethroide
	VIPER 46 EC	Acétamipride	Néonicotinoïde
		Indoxacarbe	Oxadiazine

En gras les pesticides non homologués.

Tableau XVI: Substances actives des herbicides inventoriés.

Type	Pesticides	Molécule active	Famille chimique
Herbicide (12)	**ADUMAWURA**	Glyphosate	Phosphonoglycine
	Bé-Fa	Glyphosate	Phosphonoglycine
	KALACH 360 SL /HEROS 360SL	Glyphosate	Phosphonoglycine
	KALACH EXTRA 70SG	Glyphosate	Phosphonoglycine
	GLYPHADER 75 SG	Glyphosate	Phosphonoglycine
	GLYPHADER 360 SL (LADABA 360 SL)	Glyphosate	Phosphonoglycine
	GLYPHE	Glyphosate	Phosphonoglycine
	Roundup 680 BIOSEC	Glyphosate	Phosphonoglycine
	IKOKAKADIGNE	Haloxyfop Pméthyle	Aryloxyphenoxypropionate
	NICOMAIS 40 SC	Nicosulfurone	Sulfonylure
	GRAMOQUAT SUPER	Paraquat	Bipyridylium
	GRAMOZONE	Paraquat	Bipyridylium

Tableau XVII: Substances Actives des herbicides utilisées à Bamako et leur homologation.

Famille chimique	Substances actives	Homologation européenne statuts 1107/2009
Aryloxyphenoxypropionate	Haloxyfop P-méthyl	Oui
Bipyridylium	Paraquat	Non
Phosphonoglycine	Glyphosate	Oui
Sulfonylurea	Nicosulfurone	Oui
	Atrazine	Non
	Prométhrine	Non

Parmi les herbicides, sur 6 matières actives, la moitié de ces substances ne sont pas homologuées au niveau de l'Union Européenne.

Tableau XVIII: Substances Actives des insecticides et Fongicides utilisées à Bamako avec leur homologation.

Famille chimique	Substances actives	Homologation européenne statuts 1107/2009
Carbamate	Carbofurane	Non
	Méthomyl	Non
Dérivés microorganismes	Abamectine	Oui
	Emamectine benzoate	Oui
Néonicotinoïde	Imidaclopride	Oui
	Acétamipride	Oui
Organophosphate	Profénofos	Non
	Chlorpyriphose	Oui
Oxadiazine	Indoxacarbe	Oui
Pyrethroide	Bifenthrine	Non
	Cyperméthrine	Oui
	Deltaméthrine	Oui
	Lambda-cyhalothrine	Oui

Tableau XIX: Substances Actives des herbicides concernés et leur homologation (combiner les tableaux 9,10 et 11).

Famille chimique	Substances actives	Homologation européenne statuts 1107/2009
Triazine	Atrazine	Non
	Prométrine	Non

Tableau XX: Substances Actives des insecticides et Fongicides concernés

Famille chimique	Substances actives	Homologation européenne statuts 1107/2009
Dérivés microorganismes	Emamectine benzoate	Oui
Pyrethroïde	Bifenthrine	Non
	Cyperméthrine	Oui
	Delthamétrine	Oui
	lambda-cyhalothrine	Oui

Tableau XXI: Substances Actives des herbicides et leur mention de dangers pour l'environnement.

Famille chimique	Substances actives	Présence de pesticides	**CLP "H" Environnement**
Triazines	Atrazine	4	H400, H410
	Prométhrine	7	H400, H410

CLP : classification, étiquetage, emballage ; **''H''** : mention de dangers.

Tableau XXII: Substances Actives des herbicides et leur mention de dangers pour la santé humaine.

Famille chimique	Substances actives	Présence de pesticides	**CLP "H" Environnement**
Triazines	Atrazine	4	H317, H373
	Prométhrine	7	H332

Tableau XXIII: Substances Actives des herbicides et leur DT50.

Famille chimique	Substances actives	Données de dégradation DT_{50}	**Interprétation des DT_{50}**
Triazines	Atrazine	29	Non-persistent
	Prométhrine	41	Modérément persistent

DT_{50}: demi-vie des MA dans le sol; ND: Pas de données.

Tableau XXIV: Substances Actives des herbicides avec leur Koc.

Famille chimique	Substances actives	K_{oc}	**Interprétation des K_{oc}**
Triazines	Atrazine	100	Modérément mobile
	Prométhrine	400	Modérément mobile

K_{oc}: coefficient d'absorption par Carbone organique; ND: Pas de données.

Tableau XXV: Substances Actives des herbicides retenues et leurs capacités à contaminer les eaux souterraines.

Famille chimique	Substances actives	Indice de GUS	**Interprétation de l'indice de GUS**
Triazines	Atrazine	2.57	Forte lixiviation
	Prométhrine	0.59	Faible lixiviation

GUS : Score d'ubiquité des eaux souterraines ;

Tableau XXVI: Substances Actives des insecticides et Fongicides retenues avec leur mention de dangers pour l'environnement.

Famille chimique	Substances actives	Présence de pesticides	**CLP "H" Environnement**
Dérivés microorganismes	Emamectine benzoate	1	H400, H410
Pyrethroide	Bifenthrine	1	H400, H410
	Cyperméthrine	3	H400, H410
	Deltaméthrine	2	H400, H410
	Lambda-cyhalothrine	4	H400, H410

CLP : classification, étiquetage, emballage ; **''H''** : mention de dangers.

Tableau XXVII : Substances Actives des insecticides et Fongicides retenues avec leur mention de dangers pour la santé humaine

Famille chimique	Substances actives	Présence de pesticides	**Phrase "H" santé**
Dérivés microorganismes	Emamectine benzoate	1	H301, H311, H318, H319, H331
Pyrethroide	Bifenthrine	1	H300, H317, H331, H351, H372
	Cyperméthrine	3	H301; H335, H373
	Deltaméthrine	2	H301, H331
	Lambda-cyhalothrine	4	H301, H312, H330

Tableau XXVIII : Substances Actives des insecticides et Fongicides concernées et leur DT50.

Famille chimique	Substances actives	Données de dégradation DT_{50}	**Interprétation des DT_{50}**
Dérivés microorganismes	Emamectine benzoate	1.1	Non-persistent
Pyrethroide	Bifenthrine	86.8	Non-persistent
	Cyperméthrine	21.9	Non-persistent
	Deltaméthrine	21	Non-persistent
	Lambda-cyhalothrine	26.9	Non-persistent

DT_{50} : demi-vie des MA dans le sol ; ND : Pas de données.

Tableau XXIX : Substances Actives des insecticides et Fongicides retenues avec leur Koc.

Famille chimique	Substances actives	K_{oc}	**Interprétation des K_{oc}**
Dérivés microorganismes	Emamectine benzoate	377000	Non mobile
Pyrethroide	Bifenthrine	236610	Non mobile
	Cyperméthrine	307558	Non mobile
	Deltaméthrine	10240000	Non mobile
	Alpha-cyhalothrine	283707	Non mobile

K_{oc} : Coefficient d'absorption par Carbone organique ; ND : Pas de données.

Tableau XXX : Substances Actives des insecticides et Fongicides étudiés et leurs capacités à contaminer les eaux souterraines.

Famille chimique	Substances actives	Indice de GUS	**Interprétation de l'indice de GUS**
Dérivés microorganismes	Emamectine benzoate	ND	ND
Pyrethroide	Bifenthrine	-2.66	Faible lixiviation
	Cyperméthrine	-1.99	Faible lixiviation
	Deltaméthrine	-3.98	Faible lixiviation
	Alpha-cyhalothrine	-2.09	Faible lixiviation

GUS : Score d'ubiquité des eaux souterraines ; ND : Pas de données.

Les images des molecules :

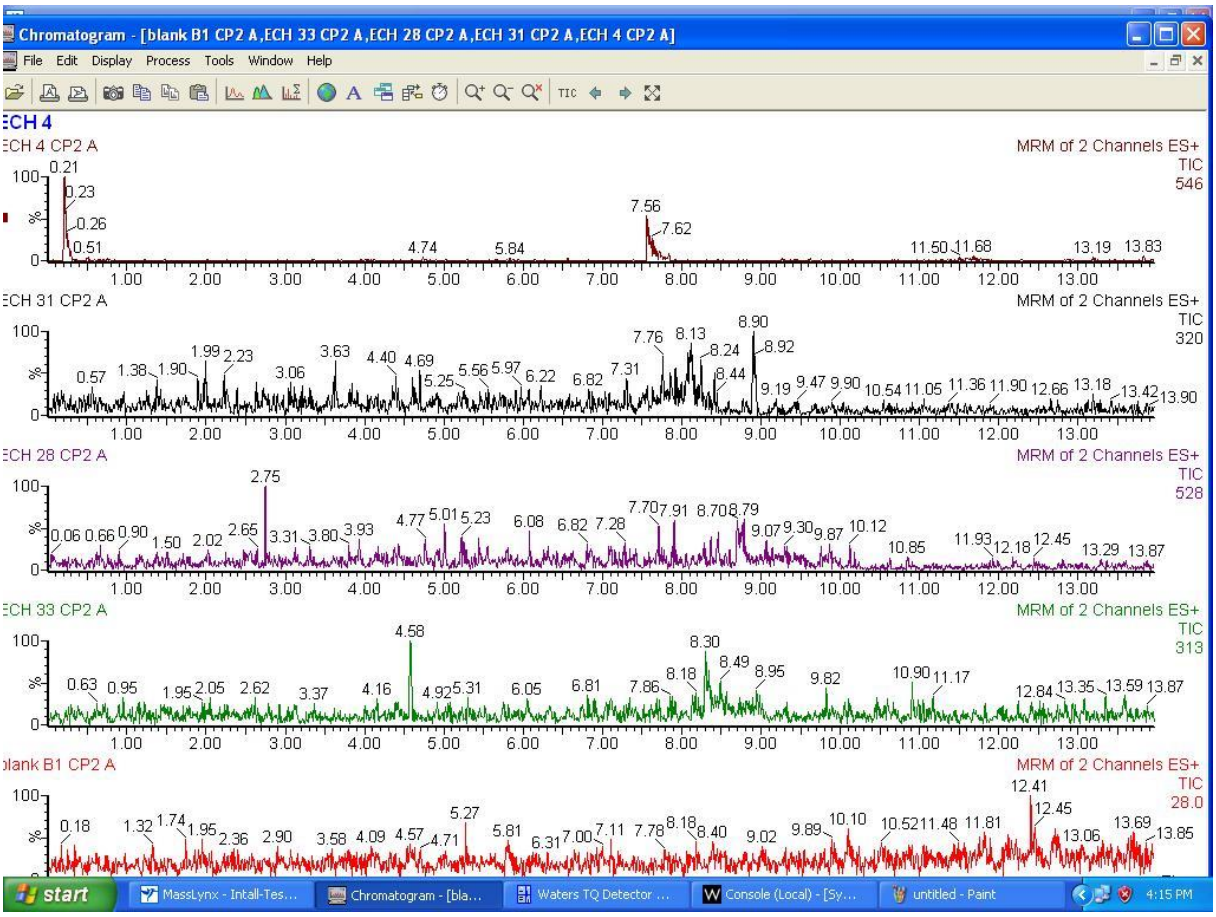


Figure 8 : Chromatogramme des traces d'Atrazine

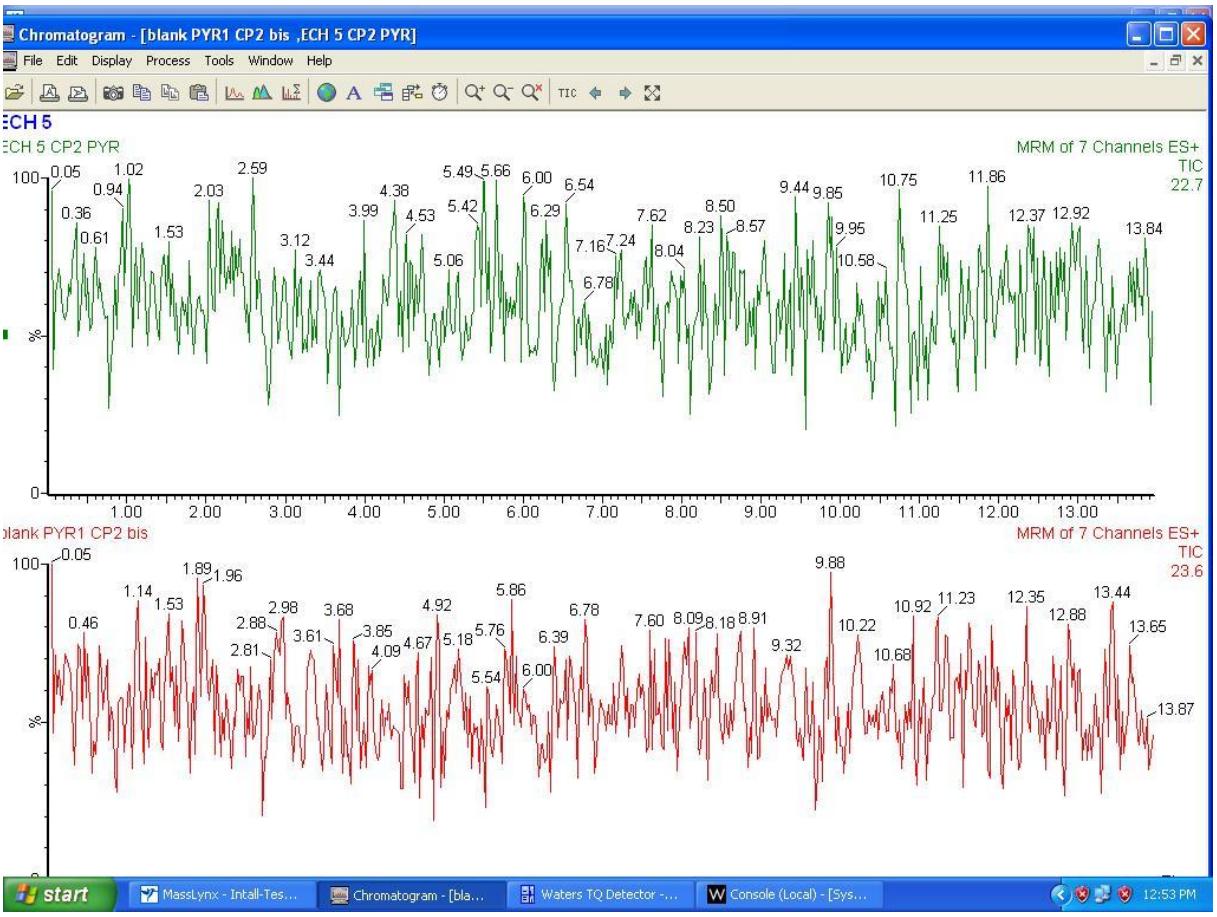


Figure 9 : Chromatogramme des traces de Cypermetrine

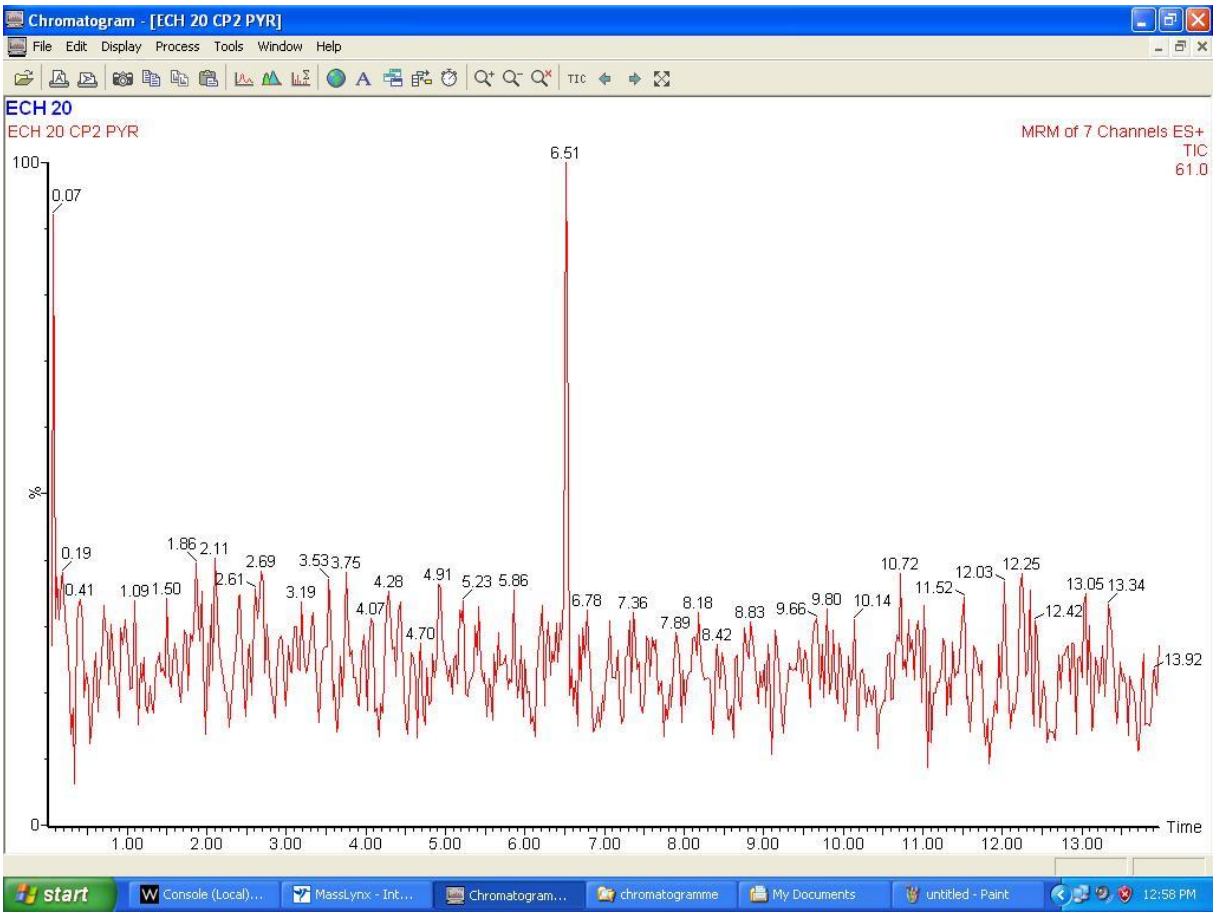


Figure 10 : Chromatogramme des traces de Bifentrine

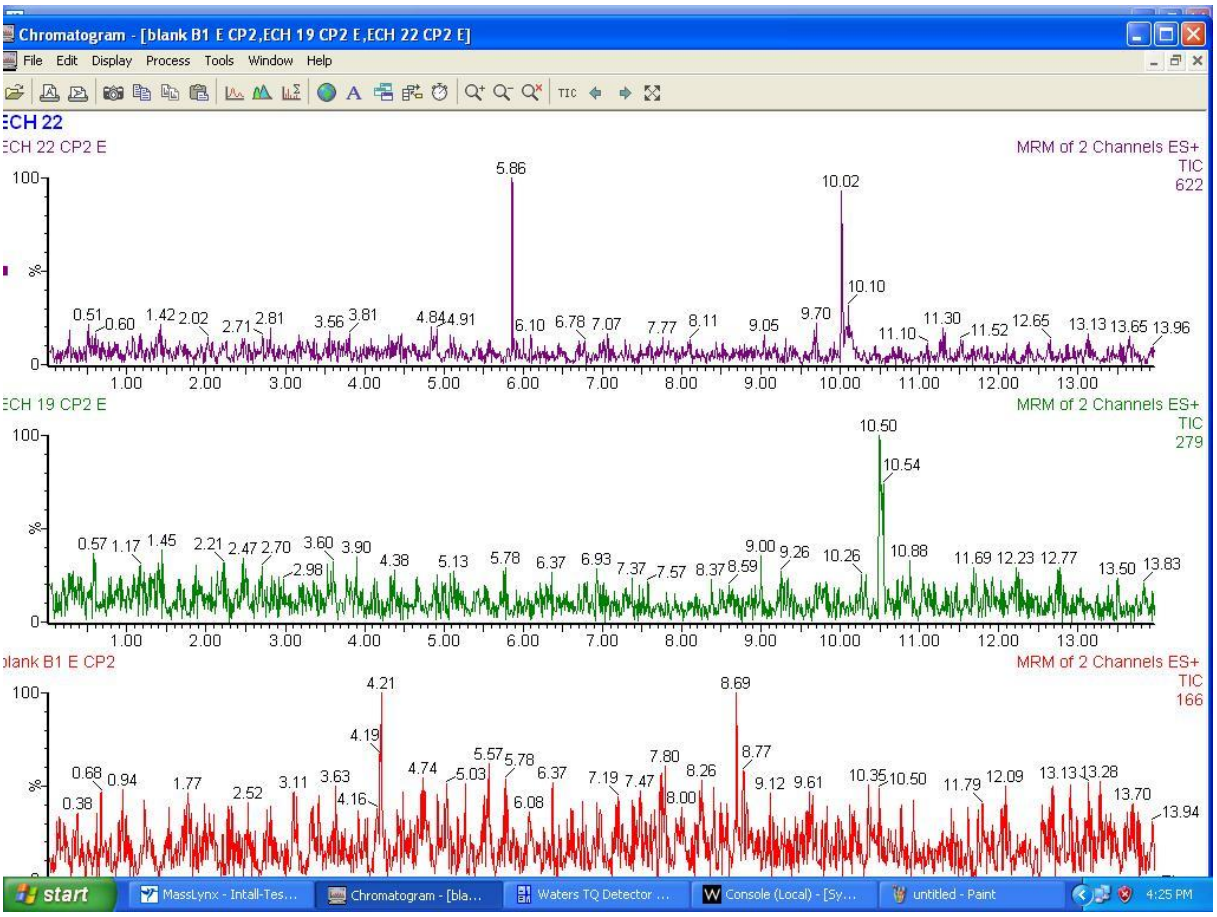


Figure 11 : Chromatogramme des traces d'Emamectine

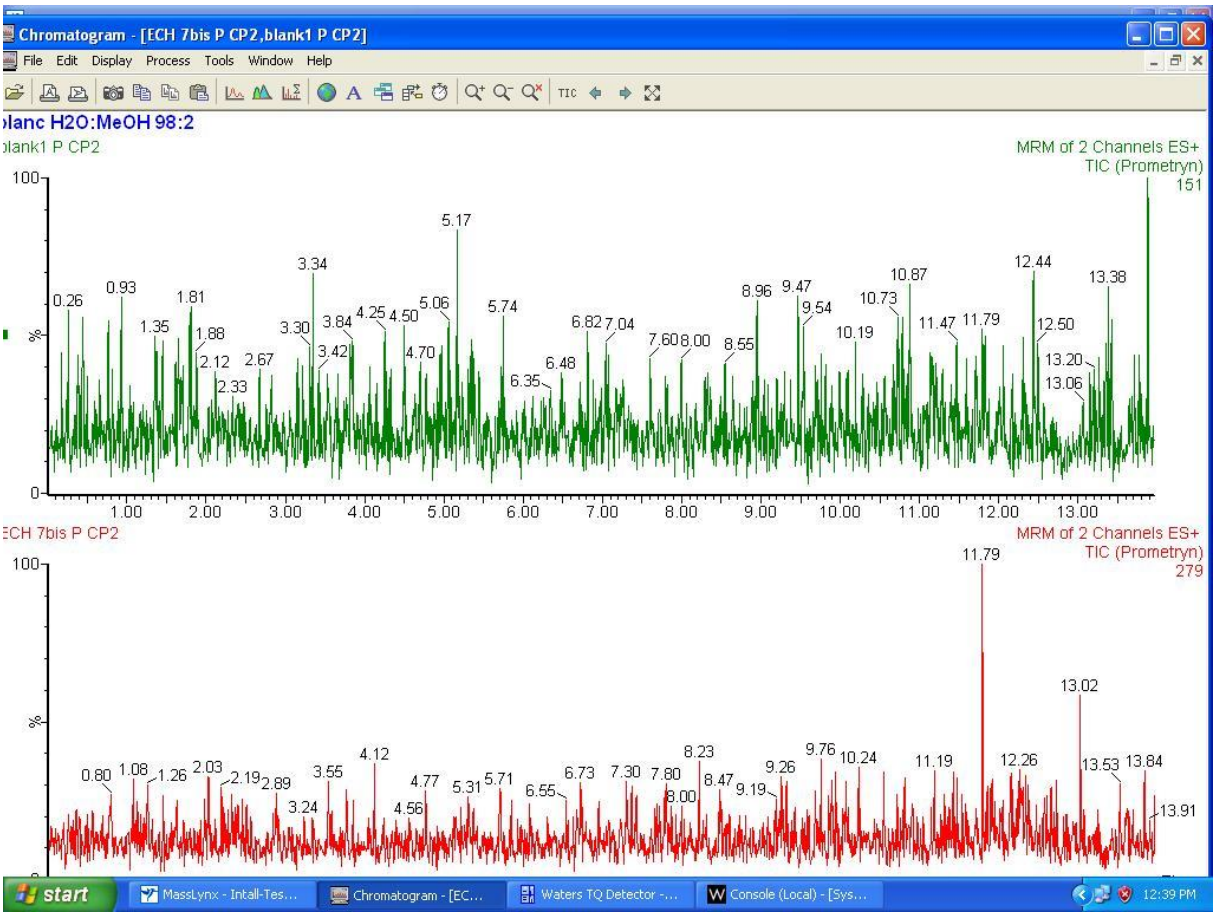


Figure 12 : Chromatogramme des traces de Prometrine

SERMENT DE GALIEN

Je jure, en présence des maitres de la faculté, des conseillers de l'ordre des pharmaciens et de mes condisciples :

D'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur engagement ;

D'exercer dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement ;

De ne jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers le malade et sa dignité humaine ;

En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser les actes criminels.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobre et méprisé de mes confrères si j'y manque.

JE LE JURE!