

**MINISTERE DE L'EDUCATION
NATIONALE, DE L'ENSEIGNEMENT
SUPERIEURE ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE**

République du MALI

Un Peuple-Un But-Une Foi

**UNIVERSITE DES SCIENCES, DES TECHNIQUES
ET DES TECHNOLOGIES DE BAMAKO**



U.S.T.T.B

Faculté de Pharmacie



ANNEE UNIVERSITAIRE 2020-2021

THESE

N° ____/

**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**

Présentée et soutenue publiquement le/...../2020

Devant la Faculté de Pharmacie

Par **M. Samba BAGAYOGO**

Pour obtenir le grade de Docteur en Pharmacie (diplôme d'Etat)

JURY

Président : Pr. Boubacar Sidiki CISSE

Membres : Dr Seydou Moussa COULIBALY
: Dr Abdourahamane DIARA

Co- directeur : Dr Tidiane DIALLO

Directeur : Pr. Benoît Yaranga KOUMARE

LISTE DES ENSEIGNANTS DE LA FACULTE DE PHARMACIE

ANNEE UNIVERSITAIRE 2020-2021

ADMINISTRATION

Doyen : Boubacar TRAORE, Professeur

Vice-doyen : Sekou BAH, Professeur

Secrétaire principal : Seydou COULIBALY, Administrateur Civil

Agent comptable : Famalé DIONSAN, Contrôleur des Finances

LES PROFESSEURS HONORAIRES

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Boubacar Sidiki	CISSE	Toxicologie
2	Mahamadou	CISSE	Biologie
3	Daouda	DIALLO	Chimie Générale et Minérale
4	Kaourou	DOUCOURE	Physiologie
5	Boukassoum	HADARA	Législation
6	Ousmane	DOUMBIA	Chimie Thérapeutique
7	Gaoussou	KANOUE	Chimie Analytique
8	Alou A.	KEÏTA	Galénique
9	Mamadou	KONE	Physiologie
10	Mamadou	KOUMARE	Pharmacognosie
11	Bréhima	KOUMARE	Bactériologie et Virologie
12	Abdourahamane S.	MAÏGA	Parasitologie
13	Elimane	MARIKO	Pharmacologie

DER : SCIENCES BIOLOGIQUES ET MEDICALES

1. PROFESSEURS / DIRECTEURS DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Mounirou	BABY	Hématologie
2	Bakary Mamadou	CISSE	Biochimie

3	Abdoulaye	DABO	Biologie /Parasitologie
5	Mahamadou	DIAKITE	Immunologie-Génétique
4	Alassane	DICKO	Santé Publique
6	Amagana	DOLO	Parasitologie-Mycologie
7	Akory Ag	IKNANE	Santé Publique-Nutrition
8	Ousmane	KOITA	Biologie Moléculaire
9	Boubacar	TRAORE	Parasitologie-Mycologie

2. MAITRES DE CONFERENCES/MAITRES DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Flabou	BOUGOUDOGO	Bactériologie-Virologie
2	Abdoulaye	DJIMDE	Parasitologie-Mycologie
3	Aldjouma	GUINDO	Hématologie
4	Kassoum	KAYENTAO	Santé Publique-Biostatistique
5	Issaka	SAGARA	Biostatistique
6	Mahamadou Soumana	SISSOKO	Biostatistique
7	Bourèma	KOURIBA	Immunologie chef de DER
8	Ousmane	TOURE	Santé Publique/Santé Environnement

3. MAITRES ASSISTANTS/CHARGES DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Mohamed	AG BARAIKA	Bactériologie-Virologie
2	Charles	ARAMA	Immunologie
3	Boubacar Tiétiè	BISSAN	Biologie clinique
4	Djibril Mamadou	COULIBALY	Biologie clinique
5	Seydou Sassou	COULIBALY	Biologie clinique
6	Antoine	DARA	Biologie moléculaire
7	Souleymane	DAMA	Parasitologie-Mycologie
8	Djénéba Koumba	DABITAO	Biologie moléculaire

9	Laurent	DEMBELE	Biotechnologie Microbienne
10	Klétigui Casimir	DEMBELE	Biochimie clinique
11	Seydina S.A.	DIAKITE	Immunologie
12	Yaya	GOITA	Biochimie clinique
13	Ibrahima	GUINDO	Immunologie
14	Aminatou	KONE	Biologie moléculaire
15	Birama Apho	LY	Santé Publique
16	Almoustapha Issiaka	MAIGA	Bactériologie-Virologie
17	Dinkorma	OUOLOGUEM	Biologie cellulaire
18	Fanta	SANGHO	Santé publique/Santé communautaire
19	Oumar	SANGHO	Epidemiologie

4. ASSISTANTS/ATTACHES DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Djénéba	COULIBALY	Nutrition/Diététique
2	Issa	DIARRA	Immunologie
3	Ftou	DIAWARA	Epidemiologie
4	Merepen dit Agnes	GUINDO	Immunologie
5	Falaye	KEITA	Santé Publique/Santé Environnement
6	N'Deye Lallah Nina	KOITE	Nutrition
7	Amadou Birama	NIANGALY	Parasitologie-Mycologie
8	Djakaridia	TRAORE	Hematologie

DER : SCIENCES PHARMACEUTIQUES

1. PROFESSEURS/DIRECTEURS DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Drissa	DIALLO	Pharmacognosie
2	Saïbou	MAÏGA	Législation
3	Rokia	SANOGO	Pharmacognosie Chef de DER

2. MAITRES DE CONFERENCES/MAITRES DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
-	Néant	-	-

3. MAITRES ASSISTANTS/CHARGE DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Loséni	BENGALY	Pharmacie Hospitalière
2	Bakary Moussa	CISSE	Galénique
3	Yaya	COULIBALY	Législation
4	Issa	COULIBALY	Gestion
5	Balla Fatogoma	COULIBALY	Pharmacie Hospitalière
6	Mahamane	H Aidara	Pharmacognosie
7	Hamma Boubacar	MAIGA	Galénique
8	Moussa	SANOGO	Gestion
9	Adiaratou	TOGOLA	Pharmacognosie

4. ASSISTANTS/CHARGES DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
----	---------	-----	------------

1	Seydou Lahaye	COULIBALY	Gestion Pharmaceutique
2	Daouda Lassine	DEMBELE	Pharmacognosie
3	Adama	DENOU	Pharmacognosie
4	Sékou	DOUMBIA	Pharmacognosie
5	Assitan	KALOGA	Législation
6	Ahmed	MAÏGA	Législation
7	Aichata Ben Adam	MARIKO	Galénique
8	Aboubacar	SANGHO	Législation
9	Bourama	TRAORE	Législation
10	Karim	TRAORE	Sciences Pharmaceutiques
11	Sylvestre	TRAORE	Gestion Pharmaceutique
12	Aminata Tièba	TRAORE	Pharmacie Hospitalière
13	Mohamed dit Sarmoye	TRAORE	Pharmacie Hospitalière

DER : SCIENCES DU MEDICAMENT

1. PROFESSEURS/DIRECTEURS DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Benoît Yaranga	KOUMARE	Chimie Analytique
2	Ababacar I.	MAÏGA	Toxicologie

MAITRES DE CONFERENCES/MAITRE DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Sékou	BAH	Pharmacologie Chef DER

2. MAITRES ASSISTANTS/CHARGES DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Dominique Patomo	ARAMA	Pharmacie Chimique
2	Mody	CISSE	Chimie thérapeutique
3	Ousmane	DEMBELE	Chimie thérapeutique
4	Tidiane	DIALLO	Toxicologie
5	Hamadoun Abba	TOURE	Bromatologie

4. ASSISTANTS/ATTACHES DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Mahamadou	BALLO	Pharmacologie
2	Dalaye Bernadette	COULIBALY	Chimie Analytique
3	Blaise	DACKOUCO	Chimie Analytique
4	Fatoumata	DAOUCO	Pharmacologie
5	Abdourahamane	DIARA	Toxicologie
6	Aiguerou dit Abdoulaye	GUINDO	Pharmacologie
7	Madani	MARIKO	Chimie Analytique
8	Mohamed El Béchir	NACO	Chimie Analytique
9	Mahamadou	TANDIA	Chimie Analytique
10	Dougoutigui	TANGARA	Chimie Analytique

DER : SCIENCES FONDAMENTALES

1. PROFESSEURS/DIRECTEURS DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Mouctar	DIALLO	Biologie/Chef DER
2	Cheick F.	TRAORE	Biologie/Entomologie
3	Mahamdou	TRAORE	Génétique

2. MAITRES DE CONFERENCES/MAITRES DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Lassana	DOUMBIA	Chimie Appliquée

3. MAITRES ASSISTANTS/CHARGES DE RECHERCHE

N°	PRENOM	NOM	SPECIALITE
1	Mamadou Lamine	DIARRA	Botanique-Biologie Végétale
2	Abdoulaye	KANTE	Anatomie
3	Boureima	KELLY	Physiologie médicale

4. ASSISTANTS/ATTACHES DE RECHERCHE

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Seydou Simbo	DIAKITE	Chimie Organique
2	Modibo	DIALLO	Génétique
3	Moussa	KONE	Chimie Organique
4	Massiriba	KONE	Biologie Entomologie

CHARGES DE COURS (VACATAIRES)

N°	PRENOMS	NOM	SPECIALITE
1	Cheick Oumar	BAGAYOKO	Informatique
2	Babou	BAH	Anatomie
3	Abdourahamane	COULIBALY	Anthropologie Médicale
4	Souleymane	COULIBALY	Psychologie
5	Bouba	DIARRA	Bactériologie
6	Modibo	DIARRA	Nutrition
7	Moussa I.	DIARRA	Biophysique
8	Babacar	DIOP	Chimie
9	Atimé	DJIMDE	Bromatologie
10	Yaya	KANE	Galénique
11	Boubacar	KANTE	Galénique
12	Aboubakary	MAIGA	Chimie Organique
13	Massambou	SACKO	SCMP/SIM
14	Modibo	SANGARE	Anglais
15	Sidi Boula	SISSOKO	Histologie-Embryologie
16	Mme Fatoumata	SOKONA	Hygiène du Milieu
17	Fana	TANGARA	Maths
18	Abdel Kader	TRAORE	Pathologies Médicales
19	Djénébou	TRAORE	Sémiologie et Pathologie médicale
20	Boubacar	ZIBEIROU	Physique

AVANT-PROPOS

DEDICACE

Je dédie ce travail à Allah (*le Tout Puissant, le Très Miséricordieux*) mon créateur, par sa grâce j'ai pu mener à terme ce travail malgré des multiples contraintes.

Au prophète Mohamed paix et salut sur lui.

À ma patrie, le Mali qui a consenti beaucoup de sacrifice pour mon instruction et fait de moi un de ses fils devant concourir à son développement. Je suis profondément reconnaissant et je tâcherai de ne jamais la décevoir et d'être digne d'elle.

- **A mon père et à mes mères**

Souleymane BAGAYOKO, Minata DIABATE, Salimatou SAMAKE, Awa SANGARE. Ce travail est le vôtre, grâce à votre attention si particulière et votre amour intarissable, les mots me manquent pour vous exprimer ce que je ressens. Je ne saurais oublier les peines que vous avez vécues pour m'assurer une bonne éducation et m'encourager dans les études. Je vous en suis fort reconnaissant. Je souhaite vous assister tout au long de ma vie. Que Dieu vous protège et vous prête longue vie.

- **A mon oncle et ma tante**

Daouda BAGAYOKO et Fatoumata TRAORE, vous avez été, durant toutes ces années des parents exemplaires et un soutien inestimable pour moi. Ma réussite fut parmi vos plus grandes préoccupations. Acceptez ce travail en témoignage de ma profonde gratitude.

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

Unis par le sang, par ce travail, je vous réaffirme mon affection fraternelle et mon profond attachement. Vous m'avez toujours assisté et encouragé dans le sens de la réussite. Je ne saurais vous remercier assez pour la chaleur fraternelle dont vous m'avez gratifiée.

- A mes amis

Je prie Dieu pour que notre amitié résiste à tous les obstacles de la vie. Par ce document recevez une confirmation de mes attachements sincères envers vos personnes. Mention spéciale à : Magni DEMBELE, Abdoul Karim COULIBALY, Hama Issa TOURE, Cheick O COULIBALY, Birama SANGARE, Sidy DIALLO, Fanta GORO, Souleymane GORO, Issiaka SACKO, AGZE, Amoro TRAORE, Amadou A MAIGA, Amadi DEMBELE, Tahirou COULIBALY, Issa KONATE, Seydou DEMBELE, Abdouramane TRAORE Les laborantins du CSRef C6 et du cabinet BOUBA, les F-F, les membres de SAVING FOR TOMORROW, les DR FISCALES, tous les membres de THE UNITED...

- A mes camarades de la FAPH et de la FMOS

Puisse Allah nous aider à accomplir notre devoir de futur pharmacien/médecin et qu'il nous réserve une brillante carrière.

REMERCIEMENT

Avant d'entrer dans le vif du sujet (de thèse), je profite de ces quelques pages de liberté pour exprimer toute ma reconnaissance à ceux qui ont contribué de loin ou de près à l'élaboration de ce travail.

- Au Dr DEMBELE Ousmane, chef du service contrôle qualité des médicaments, votre simplicité, votre amour pour le travail font de vous une personne exemplaire. Merci de m'avoir accepté dans votre service.
- A tous les personnels du LNS, Merci énormément à toute l'équipe de LNS de m'avoir accueilli, d'avoir mis à ma disposition des moyens performants dans la réalisation de ma thèse. Merci pour vos connaissances, vos encadrements, collaborations, soutiens techniques et moraux tout au long de cette période. Merci beaucoup à ceux qui ont suivi avec attention la bonne démarche de mes travaux (mention spéciale à Fatoumata Tata SOW et Haoussatou COULIBALY, Ingénieurs de l'industrie et des mines). Je demande pardon à toute personne qui aurait été affectée par mon indiscipline, et mes mauvais comportements.
- Aux thésards et aux stagiaires, je remercie tout un chacun pour ces moments agréables passés à votre compagnie et les informations et connaissances que nous avons partagées.

- A tous les professeurs de la faculté de pharmacie de Bamako merci pour l'enseignement de qualité reçu.
- Au Gérant et aux personnels de la pharmacie Mariam YANOGO, recevez mes sincères remerciements pour vos soutiens.
- A Tongmei laboratoire, merci à toute l'équipe.

Merci à tous ceux qui n'ont pu être cités 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 étudiante (Mention spéciale à ma famille et mes amis).

HOMMAGES AUX MEMBRES DU JURY

A notre Maître et Président de Jury

Professeur Boubacar Sidiki CISSE

- Professeur Honoraire de Toxicologie à la Faculté de Pharmacie ;
- Ancien Directeur Adjoint de l'Ecole Nationale de Médecine et Pharmacie ;
- Ancien Recteur de l'Université du Mali ;
- Ancien Conseiller Technique au Ministère de la Santé ;
- Ancien Directeur Général du Centre Charles Mérieux ;
- Ancien Vice-Président de la Conférence des Recteurs des Universités francophones et de l'Océan Indien ;
- Correspondant Membre Etranger de l'Académie de Pharmacie de France ;
- Membre Associé de l'Académie Nationale des Sciences et Techniques du Sénégal ;
- Membre Fondateur de l'Académie des Sciences du Mali ;
- Chevalier des Palmes Académiques du CAMES ;
- Président du comité scientifique et technique du laboratoire national de la santé de Bamako.

Cher Maître ;

Permettez-nous de vous remercier pour l'honneur que vous nous faites en acceptant de présider le jury de notre thèse.

Nous avons admiré vos qualités scientifiques, pédagogiques et humaines.

Veillez recevoir ici cher maître, l'expression de notre sincère reconnaissance.

Que Dieu le tout puissant vous protège.

A notre Maître et Juge
Docteur Seydou Moussa COULIBALY

- Docteur en pharmacie, attaché de recherche ;
- Directeur General Adjoint du Laboratoire National de la Santé.

Cher Maître, c'est un réel plaisir que vous nous faites en acceptant de juger ce travail.

Nous sommes très touchés par la gentillesse avec laquelle vous nous avez toujours reçus.

Veillez accepter cher Maître, nos sentiments d'estime et de respect.

Nous sommes persuadées qu'au-delà de ce jury, vous resterez pour nous un maître, sur qui nous pourrions nous ressourcer.

A notre Maître et Juge
Docteur Abdourahamane DIARA

- Docteur en pharmacie ;
- Master II en toxicologie ;
- Assistant en toxicologie/bromatologie à la faculté de pharmacie ;
- Chef du laboratoire de toxicologie de l'Institut Nationale en Santé Publique (INSP) du Mali.

Cher maître,

C'est une grande joie pour nous de vous avoir parmi les membres de ce jury.

Votre disponibilité constante, votre abord facile, vos qualités humaines et intellectuelles font de vous un maître respectable.

Cher maître permettez-nous de continuer à bénéficier de vos enseignements.

Trouvez ici, cher maître notre plus haute considération.

A notre Maître et Co-directeur de thèse
Docteur Tidiane DIALLO

- Docteur en pharmacie ;
- Maître assistant en toxicologie à la faculté de pharmacie de Bamako, Mali ;
- Titulaire d'un Doctorat en toxicologie à la faculté des sciences de l'université Ibn Tofail de Kenitra, Maroc ;
- Titulaire d'un master en bio-toxicologie appliquée à l'industrie, à l'environnement et à la santé, Université Cheick Anta Diop (Sénégal) ;
- Titulaire d'un certificat contrôle qualité des médicaments et produits de santé, Université de Liège (Belgique).

Cher maître, votre disponibilité nous a permis d'apprécier en vous vos imminentes qualités humaines et scientifiques.

Nous ne saurions jamais trouver assez de mots pour vous témoigner notre reconnaissance, non seulement pour l'intérêt que vous portez à notre travail mais aussi la volonté avec laquelle vous avez accepté de le faire.

Veillez accepter cher maître, le témoignage de notre profond respect et de notre sincère gratitude.

A notre Maître et Directeur de thèse
Professeur Benoît Yaranga KOUMARE

- Pharmacien, Professeur Titulaire de chimie Analytique/Bromatologie à l'USTTB ;
- Chef de DER des sciences du médicament à la faculté de pharmacie de Bamako (FAPH) ;
- Directeur Général du Laboratoire National de la Santé de Bamako ;
- Spécialiste en Assurance qualité et Contrôle de qualité des médicaments/ en Pharmacothérapie (prescription rationnelle des médicaments) et en Neuropharmacologie ;
- Expert analyste et pharmacologue au sein de la Commission Nationale d'Autorisation de Mise sur le Marché des médicaments au Mali (CNAMM) ;
- Expert-Qualité du comité Régional du médicament Vétérinaire au sein de l'UEMOA ;
- Membre de la Société Ouest Africaine de Chimie (SOACHIM) ;
- Vice-Président du forum pour la Qualité des Médicaments en Afrique (AMQF) au sein de l'Union Africaine ;
- Médaillé, Chevalier du Mérite de la santé au Mali.

Cher maître,

Nous sommes touchés par l'honneur que vous nous faites en acceptant de diriger ce travail malgré vos multiples responsabilités.

De vous, nous garderons en souvenir la rigueur et le souci du travail bien fait.

Puisse ce travail être à la hauteur de vos attentes.

Trouvez ici cher maître, l'expression de notre profonde reconnaissance et de notre grand respect.

ABREVIATION

CILSS : Comité Permanent Inter-Etats de Lutte Contre la Sécheresse dans le Sahel

CLHP : Chromatographie en Phase Liquide à Haute Performance

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

CSP : Comité Sahélien des Pesticides

DAD : Détecteur à barettes de Diode

DDT : DichloroDiphenylT richloroéthane

DJA : Dose Journalière Admissible

DL₅₀ : Dose Létale Médiane

ECD : Détecteur à Capture d'Electron

EIE : Etude Impact Environnemental

ELISA : Enzyme Linked Immuno-Sorbent Assay

FAO : Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture

FID ou DID : Détecteur à Ionisation de Flamme

FLD : Détecteur à Fluorescence

Franc CFA : Franc de la Communauté Financière Africaine

g : Gramme

HCH : HexaChloroCyclohexane

L : Litre

LMR : Limite Maximale de Résidu

MA : Matière Active

mg : Milligramme

mL : Millilitre

NPD : Détecteur Azote Phosphore

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

PAN : Pesticide Action Network

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

PKa : Constante d'Acidité

PPM : Partie Par Million

SM : Spectrométrie de Masse

T° : Température

T_R : Temps de rétention

uL : Microlitre

SOMMAIRE

AVANT-PROPOS.....	10
DEDICACE	10
REMERCIEMENT	11
INTRODUCTION.....	24
OBJECTIFS	28
OBJECTIF GENERAL.....	28
OBJECTIFS SPECIFIQUES.....	28
GENERALITE.....	30
1. GENERALITE SUR LES PESTICIDES.....	30
1.1. DEFINITION	30
1.1.1. PESTICIDE.....	30
1.1.2. PESTICIDE HOMOLOGUE.....	31
1.1.3. RESIDU DE PESTICIDE	31
1.1.4. LIMITE MAXIMALE DE RESIDU DE PESTICIDE	31
1.1.5. DOSE JOURNALIERE ADMISSIBLE.....	32
1.2. COMPOSITION DES PESTICIDES.....	32
1.2.1. MATIERE ACTIVE.....	32
1.2.2. MATIERES ADDITIVES	32
1.3. CLASSIFICATION DES PESTICIDES.....	33
1.3.1. SELON LA CIBLE.....	33
1.3.2. SELON LA FAMILLE CHIMIQUE	33
1.3.3. SELON LA FORMULATION.....	35
1.4. LEGISLATION ET REGLEMENTATION POUR L'UTILISATION DES PESTICIDES .	35
1.4.1. NORMES DU CODEX ALIMENTARIUS	36
1.4.2. LEGISLATION DANS LE SECTEUR DES PESTICIDES AU MALI.....	36
1.5. IMPACTS LIES A L'UTILISATION DES PESTICIDES	37

1.5.1.	IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX	37
1.5.2.	IMPACTS SUR LA SANITE HUMAINE	39
2.	METHODES D'ANALYSE MULTI-RESIDUS DANS LES DIFFERENTES MATRICES	39
2.1.	EXTRACTION DES PESTICIDES	40
2.2.	PURIFICATION DES EXTRAITS	40
2.3.	IDENTIFICATION ET LE DOSAGE DES PESTICIDES	41
2.3.1.	CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE	41
2.3.2.	CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	41
3.	DESCRIPTION DES PESTCIDES DELTAMETHRINE, LAMBDA CYALOTHRINE ET DICOFOL	43
3.1.	DELTAMETHRINE	43
3.3.	DICOFOL	45
	MATERIELS ET METHODES	48
1.	CADRE D'ETUDE	48
3.	MATERIELS ET APPAREILS	51
3.1.	PETITS MATERIELS	51
	REFERENCE	99
	ANNEXE	108
	FICHE SIGNALÉTIQUE	108

TABLEAUX ET FIGURES

Tableaux

Tableau 1 : les volumes et concentrations pour l'extraction des trois pesticides dans l'eau	51
Tableau 2 : données de calibration entre concentrations et surfaces des trois pesticides.....	74
Tableau 3 : Taux de recouvrement du Dicofol en fonction des différentes concentrations	74
Tableau 4 : Taux de recouvrement de Lambda Cyhalothrine en fonction des différentes concentrations.	75
Tableau 5 : Taux de recouvrement de Deltamethrine en fonction des différentes concentrations.....	75
Tableau 7 : Présentation des surfaces des concentrations 0,1 et 0,2 ppm de la solution mixte.....	76
Tableau 8 : Présentation des surfaces des concentrations 0,5 et 1 ppm de la solution mixte.....	77
Tableau 9 : Valeurs analytiques de l'échantillon d'eau dopée à la solution mixte à la concentration de 0,01 ; 0,02 et 0,05ppm	84
Tableau 10 : Valeurs analytiques de l'échantillon d'eau dopée à la solution mixte à la concentration de 0,1 et 0,2 ppm.....	85

Figures

Figure 1 : <i>Modelisation de dépôt des pesticides sur des plans d'eau (Azzeddine SAMEUT BOUHAIK. Université Paris-Est Marne-la-vallée 2010)</i>	39
Figure 3 : <i>Système de chromatographie en phase gazeuse</i>	42
Figure 4 : <i>Laboratoire National de la Santé de Bamako (Mali)</i>	50
Figure 5 : <i>les petits matériels utilisés lors de nos manipulations</i>	51
Figure 6 : <i>les appareils utilisés lors de nos manipulations</i>	53
Figure 7 : <i>Chromatographe en phase liquide à haute performance associé à un DAD</i>	53
<i>Un appareil utilisé dans la séparation analytique et/ou préparatrice de molécules polaire, thermolabile présentent dans un mélange. Le détecteur à barrette de diode permet d'améliorer la sensibilité de détection</i>	53
Figure 8 : <i>les réactifs utilisés</i>	53
Figure 9 : <i>Chromatogramme du blanc acetonitrile</i>	58
Figure 10 : <i>Chromatogramme du standard Dicofol 0,05 ppm</i>	59
Figure 11 : <i>Chromatogramme du standard Dicofol 0,1 ppm</i>	60
Figure 12 : <i>Chromatogramme du standard Dicofol 0,2 ppm</i>	61
Figure 13 : <i>Chromatogramme du standard Dicofol 0,5 ppm</i>	62
Figure 14 : <i>Chromatogramme du standard Dicofol 1 ppm</i>	63

Figure 15 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 0,05 ppm	64
Figure 16 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 0,1 ppm	65
Figure 17 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 0,2 ppm	66
Figure 18 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 0,5 ppm	67
Figure 19 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 1 ppm.....	68
Figure 20 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 0,05 ppm.....	69
Figure 21 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 0,1 ppm.....	70
Figure 22 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 0,2 ppm.....	71
Figure 23 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 0,5 ppm.....	72
Figure 24 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 1 ppm.....	73
Figure 25 : Droites de calibration des trois pesticides	74
Figure 26 : Chromatogramme du blanc de l'analyse de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)	79
Figure 27 : Chromatogrammes des concentrations 0,01 et 0,02 ppm de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)	80
Figure 28 : Chromatogrammes des concentrations 0,05 et 0,1 ppm de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)	81
Figure 29 : Chromatogrammes des concentrations 0,2 et 0,5 ppm de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)	82
Figure 30 : Chromatogrammes de la concentration de 1 ppm de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)	83
Figure 31 : Droites de calibration de la solution mixte à différentes concentrations.....	83
Le coefficient de corrélation (R^2) de chaque molécule de la solution mixte est supérieur à 0,99	83
Figure 32 : Chromatogrammes des concentrations 0,01 et 0,02 ppm de l'échantillon d'eau dopée de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)	87
Figure 33 : Chromatogrammes des concentrations 0,05 et 0,1 ppm de l'échantillon d'eau dopée de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)	88
Figure 34 : Chromatogrammes de la concentration de 0,2 ppm de l'échantillon d'eau dopée de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)	89
Figure 35 : Droites de calibration de l'échantillon d'eau dopée de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine) à différentes concentrations.....	90

INTRODUCTION

INTRODUCTION

Selon le code de la FAO (Organisation des Nations pour l'Alimentation et l'Agriculture) (2006), un pesticide est toute substance ou mélange de substances qui est destinée à repousser, détruire ou combattre les ravageurs (y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales) et les

espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages ou se montrant autrement nuisibles durant la production, la transformation, le stockage, le transport ou la commercialisation des denrées alimentaires, des produits agricoles, du bois et des produits ligneux, ou des aliments pour animaux, ou qui peut être administrée aux animaux pour combattre les insectes, les arachnides et les autres endo- ou ecto parasites, comme défoliant, comme agent de dessiccation, comme agent d'éclaircissage des fruits ou pour empêcher la chute prématurée de ceux-ci, ainsi que les substances appliquées sur les cultures, avant ou après la récolte, pour protéger les produits contre la détérioration durant l'entreposage et le transport [1].

Le marché mondial des pesticides représente 40 milliards de dollars. Ce chiffre est en augmentation depuis 2006, l'Europe représente la plus grande part du marché avec 27,7 % suivie de près par l'Asie, l'Amérique latine et l'Amérique du Nord, l'Afrique représente 4 % du marché mondial. Plus de 4,6 millions de pesticides chimiques sont épandus mondialement chaque année, leur impact néfaste sur les espèces non visées (humaines, animales et végétales) engendre des pertes économiques s'élevant à environ huit (8) milliards de dollars soit 3600 milliards de franc CFA par an [2].

L'utilisation intensive des pesticides chimiques pollue inévitablement l'environnement.

En effet, pendant l'épandage, toutes les particules du pesticide ne sont pas déposées sur la culture. Les pertes peuvent atteindre 10 à 70 % vers le sol et entre 30 à 50 % vers l'air [3 ; 4].

En 2004 selon le rapport de l'OMS (Organisation Mondiale de la Santé), on estime que le nombre annuel des intoxications par les pesticides se situent entre 1 et 5 millions, dont plusieurs milliers de cas mortels. Le rapport ajoute que « la plupart des intoxications touchent les zones rurales des pays en développement et sous-développés, en raison de manques de systèmes de surveillances adaptés, d'applications des règles, de mesures de protection, de centres antipoison. Ces pays qui n'utilisent que 25 % des pesticides produits dans le monde, enregistrent 99 % des décès dus à leur usage. L'Afrique est la région où les pesticides causent le plus de problèmes, totalisant la moitié des empoisonnements et plus de 75 % des cas mortels » [5 ; 6].

Entre Janvier 1992 et décembre 2007, le centre antipoison marocain a enregistré plus de 2609 cas d'intoxication au pesticides [7].

En 1999 au Benin, des intoxications dues à l'usage de pesticide ont entraîné la mort de 37 personnes dans le département du Borgou [8].

Au Tchad, dans la région de Forcha (Ouest de Ndjamena), 10 personnes d'une même famille ont été intoxiquées suite à la consommation de salades contaminées par les pesticides et quatre d'entre elles en sont finalement décédées [6].

Au Sénégal, PAN Africa a recensé 258 cas d'intoxication entre 2002 et 2005. Selon une étude menée par Sène en 2008 dans la zone des Niayes centrale et portant sur 250 maraîchers, 50 % d'entre eux avaient développé des signes cliniques en relation possible avec une intoxication. Les signes cliniques cités par les producteurs étaient les vertiges soit 10%, les migraines avec 6%, les douleurs abdominales 8%, les irritations de la peau et des yeux 8% [6 ; 9].

Cependant, plusieurs études ont montré que les effets indirects des pesticides sur les organismes vivants sont plus importants que leur toxicité directe [10 ; 11].

Le nombre annuel de cas d'intoxications dus aux pesticides au Mali, a été estimé à près de 329 avec 30 à 210 décès et de 1150 à 1980 cas d'intoxication chronique [6].

Selon une étude rétrospective des cas de décès par intoxication survenus au Mali durant la période allant de 2000 à 2010, les pesticides représentent le 3^e cause d'intoxication derrière les médicaments et le monoxyde de carbone. Cette étude nous montre que les cas d'intoxication aux pesticides au Mali sont parfois mortelle (avec 9,5% de létalité) [12].

La majorité des pesticides ont la capacité de s'accumuler dans l'organisme des êtres vivants et provoquer des effets à long terme comme des troubles de la reproduction, du développement, du système nerveux ... [13].

Malheureusement jusqu'à ce jour, peu de recherche et de suivi concernant les pesticides dans les eaux aussi bien superficielles que souterraines sont réalisées en Afrique. Des données de contamination des eaux à travers quelques études menées nous montrent :

En 2006 en Côte d'Ivoire, une étude réalisée par Traoré et *al.*, a montré la présence de nombreuses matières actives (insecticides, herbicides et fongicides) avec des teneurs cumulées pouvant atteindre 25,63 µg/L par endroit. Au total, 67 % des puits prospectés étaient contaminés. Les zones les plus touchées par cette contamination par les pesticides étaient celles où sont pratiquées les cultures maraîchères et celles de la banane [14].

En Afrique du Sud, Fatoki et Awofolu ont rapportés des concentrations en pesticides organochlorés allant de 5,5 à 210 ng/L dans les eaux du East London Harbour qui reçoit des

effluents domestiques et industriels et de 5,7 à 450 ng/L dans les eaux du fleuve Buffalo River traversant des zones agricoles [15].

Au Togo en 2008, Mawussi a décelé la présence de DDT (0,11 et 0,15 µg/L), d'aldrine (0,07 µg/L) et d'autres pesticides dans les eaux des fleuves Anié, Mono et de puits à Adéta [16].

La caractérisation est un ensemble de procédé analytique qui permet la détection et l'identification d'une substance chimique. En ceux qui concernent les pesticides, cette activité demeure complexe car 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, NPD) [13].

De nos jours, la surveillance des traces de pesticides dans les matrices alimentaires et environnementaux exige des méthodes analytiques avec une grande précision. En effet les niveaux auxquels ces composés doivent être déterminés sont de plus en plus bas. 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 [17].

En 2001, l'OMS fixe des limites applicables concernant la présence de pesticide et leurs produits de dégradation dans les eaux destinées à la consommation humaine. Ces références de qualité sont les suivantes : 0,1µg/L par pesticide individualisée et 0,5µg/L pour le total des pesticides quantifiés [18].

Ainsi cette étude est initiée dans le cadre de l'expérimentation du protocole analytique utilisant la chromatographie en phase liquide associée à un détecteur à barrette diode (DAD) dans la caractérisation des pesticides (Deltamethrine, Lambda cyhalothrine et Dicofol) dans les eaux.

OBJECTIFS

OBJECTIFS

OBJECTIF GENERAL

Contribuer à l'identification de la Deltamethrine et la Lambda cyhalothrine dans l'eau par séparation par la chromatographie en phase liquide à haute performance associée à un détecteur à barrette de diode.

OBJECTIFS SPECIFIQUES

- Identifier les pesticides (Deltamethrine et Lambda cyhalothrine) par la chromatographie en phase liquide à haute performance ;
- Caractériser la présence de ces deux pesticides dans une solution mixte de trois pesticides (Deltamethrine, Lambda cyhalothrine et Dicofol) à partir de leur temps de rétention (T_R) ;
- Effectuer une analyse des trois pesticides (Deltamethrine, Lambda cyhalothrine et Dicofol) dans l'eau par la chromatographie en phase liquide à haute performance associée à un détecteur à barrette d'iode.

GENERALITES

GENERALITE

1. GENERALITE SUR LES PESTICIDES

1.1.DEFINITION

1.1.1. PESTICIDE

La définition précise et la classification des pesticides sont diverses en fonction des contextes d'utilisation et des réglementations [19].

Selon le code de la FAO (Organisation des Nations pour l'Alimentation et l'Agriculture) (2006), un pesticide est toute substance ou mélange de substances qui est destinée à repousser, détruire ou combattre les ravageurs (y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales) et les espèces indésirables de plantes ou d'animaux causant des dommages ou se montrant autrement nuisibles durant la production, la transformation, le stockage, le transport ou la commercialisation des denrées alimentaires, des produits agricoles, du bois et des produits ligneux, ou des aliments pour animaux, ou qui peut être administrée aux animaux pour combattre

les insectes, les arachnides et les autres endo- ou ecto parasites, comme défoliant, comme agent de dessiccation, comme agent d'éclaircissage des fruits ou pour empêcher la chute prématurée de ceux-ci, ainsi que les substances appliquées sur les cultures, avant ou après la récolte, pour protéger les produits contre la détérioration durant l'entreposage et le transport [1].

On trouve un grand nombre de produits tels les insecticides (substance destinée à éliminer les insectes nuisibles), les herbicides (substance destinée à éliminer les adventices des cultures), les fongicides (pesticide destiné à lutter contre les parasites et les champignons) pour ne citer que les principaux groupes.

Leur utilisation commence réellement dans les années 50. Plus de mille ingrédients actifs ont été employés, formulés en plusieurs milliers de produits commerciaux différents et utilisés à travers le monde par des millions de travailleurs dans des domaines divers comme l'industrie, l'agriculture et même la santé publique [20].

1.1.2. PESTICIDE HOMOLOGUE

Un pesticide homologué est un produit dont la vente et l'utilisation ont été approuvées par les autorités nationales ou régionales compétentes après examen de données scientifiques complètes montrant que le produit contribue efficacement aux objectifs fixés et ne présente pas de risques inacceptables pour la santé humaine et animale ou pour l'environnement. [21].

1.1.3. RESIDU DE PESTICIDE

Un résidu de pesticides désigne toute substance présente dans les aliments, les produits agricoles ou dans l'environnement par suite d'utilisation d'un pesticide. Ce terme correspond aussi bien au composé qu'à ses dérivés, ses métabolites, ses produits de dégradation, les impuretés possédant des propriétés toxicologiques avérées [22].

1.1.4. LIMITE MAXIMALE DE RESIDU DE PESTICIDE

Dans l'alimentation, la limite maximale de résidus (LMR) est un seuil réglementaire de concentration de résidus de produits pesticides. Les LMR sont établies en tenant compte des pratiques agricoles et après évaluation des risques.

1.1.5. DOSE JOURNALIERE ADMISSIBLE

La Dose Journalière Admissible (DJA) est la quantité de substance chimique que peut ingérer un homme ou un animal, par jour, au cours de sa vie, sans aucun risque appréciable pour la santé. La DJA est fondée sur tous les faits connus au moment de l'évaluation du produit par la réunion conjointe FAO/OMS sur les résidus de pesticides. Elle est exprimée en milligrammes par kilogramme de poids corporel [23].

1.2.COMPOSITION DES PESTICIDES

La majorité des pesticides se compose de plusieurs substances chimiques, dont la plupart sont toxiques, même considérés isolément. Un pesticide comprend une ou plusieurs matières actives et des matières additives.

1.2.1. MATIERE ACTIVE

La matière active (MA) est la substance à laquelle est attribuée en partie ou en totalité, l'activité biologique directe ou indirecte dirigée contre le parasite ou la maladie visée [24].

La teneur en matière active est exprimée :

- En masse par volume (g/L) en pourcentage (%) pour les formulations liquides ;
- En masse par masse (g/kg) pour les formulations sèches

1.2.2. MATIERES ADDITIVES [25]

Composants généralement inactives sur les organismes cibles, elles comprennent généralement :

- **Un solvant** : un produit chimique utilisé pour dissoudre la ou les MA enfin de les rendre liquides ;
- **Un surfactant ou tensio-actif** : ainsi appelé agent actif de surface, humecteur, épandeur et collant. Il réduit la tension de la surface, augmente l'émulsion, la diffusion et les propriétés humectantes des formulations liquides pour permettre au pesticide de coller aux parasites ou de s'étendre de manière plus uniforme sur les feuilles et les surfaces de la plante.
- **Un adjuvant** : un produit chimique qui réduit le potentiel de nuisance à une récolte par un pesticide. Il est ajouté à un pesticide pour en accroître l'efficacité.
- **Un vecteur** : un solide inerte utilisé pour diluer la MA du pesticide pour en faciliter l'application.

- **Un coloris et des marqueurs olfactifs** : ils donnent au pesticide une odeur ou un goût désagréable pour réduire les risques d'ingestions du produit par accident. Ils sont également utilisés pour enrober les semences, afin de faire la distinction entre les semences traitées et les non traitées. Les granules sont parfois colorés afin de les rendre visibles sur le sol pour pouvoir mieux contrôler et corriger les taux d'application et de propagation.

1.3.CLASSIFICATION DES PESTICIDES

Il existe une très grande diversité de pesticides. Ils divergent selon leurs cibles, leurs mode d'actions ou leur classe chimique.

1.3.1. SELON LA CIBLE

Les pesticides sont généralement classés en différents groupes selon leur cible [26]. On distingue entre autres :

- les insecticides (produit de lutte contre les insectes) ;
- les herbicides (produits de lutte contre les mauvaises herbes) ;
- les fongicides (produits de lutte contre les champignons) ;
- les autres parmi lesquels on retrouve les raticides, les nématocides, les molluscicides, les bactéricides, les rodenticides et taupicides, les corvicides, les piscicides et les miticides.

1.3.2. SELON LA FAMILLE CHIMIQUE

Il existe près de 100 familles chimiques de pesticides. Les plus grandes familles sont les organochlorés, les organophosphorés, les carbamates et les pyréthrinoïdes.

➤ LES ORGANOCHLORES

Les organochlorés sont des pesticides composés d'atomes de carbone, d'hydrogène et de chlore. Ils sont aussi appelés hydrocarbures chlorés, produits organiques chlorés, insecticides chlorés et synthétiques chlorés [27].

Ce sont des composés apolaires donc très peu solubles dans l'eau, fortement solubles dans les lipides et les solvants organiques. Ils sont caractérisés par leur résistance à la dégradation

biologique, chimique et photolytique, par leur toxicité et par leur tendance à la bioaccumulation dans la chaîne alimentaire [28]. De nombreux pesticides organochlorés font l'objet d'une réglementation dans un certain nombre de pays du monde [24].

➤ **LES ORGANOPHOSPHORÉS**

Les organophosphorés sont des composés chimiques similaires aux organochlorés caractérisés par la présence d'un atome de phosphore. Ils constituent la classe des insecticides la plus toxique pour les vertébrés, cependant ils sont peu persistants dans l'environnement et se dégradent rapidement en climat tropical. Ce qui justifie leur présence en agriculture comparativement aux organochlorés [28]. Ils sont généralement subdivisés en trois (03) groupes suivants les structures : les aliphatiques, les dérivés phénylés et les hétérocycles. Ils sont généralement volatiles et solubles dans les hydrocarbures non aliphatiques et sont susceptibles de s'hydrolyser facilement en milieu alcalin.

➤ **LES CARBAMATES**

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

➤ **LES PYRETHRINOÏDES**

Les pyréthrinoïdes sont des insecticides synthétiques. Leur structure est dérivée des pyréthrines, issues des fleurs du pyrèthre. Ils sont stables à la lumière et sont en général efficaces à faible dose sur un large spectre d'insectes [27]. Ils présentent de faibles toxicités aiguës chez l'homme mais demeurent écologiquement dangereux, particulièrement pour les abeilles et certains organismes aquatiques [28].

Par ailleurs, il convient de noter que plusieurs familles chimiques peuvent être utilisées pour une même cible, et qu'une même famille chimique peut regrouper des substances dont les cibles, les modes et les mécanismes d'action sont

1.3.3. SELON LA FORMULATION

Elle correspond à l'état physique sous laquelle le produit phytosanitaire est conditionné et mis sur le marché. Elle constitue un produit prêt à l'utilisation. Elle se présente sous plusieurs formes solides ou liquides.

Selon une étude réalisée en 2012 à Ouagadougou (Burkina Faso), les formulations les plus rencontrées sont les formulations sèches ou solides et les formulations mouillées ou liquides [29].

- **Les formulations sèches ou solides sont sous forme de :**

- poudres mouillables ou solubles dans l'eau ;

- granulés à disperser dans l'eau ;

- granulés et micro granulés ;

- microcapsules ;

- poudres.

- **Les formulations mouillées ou liquides sont sous forme de :**

- solutions concentrées solubles ;

- concentrés émulsionnables ;

- suspensions liquides concentrées aqueuses et non aqueuses.

1.4. LEGISLATION ET REGLEMENTATION POUR L'UTILISATION DES PESTICIDES

Les pesticides utilisés pour la protection des cultures laissent des résidus dont la présence dans l'environnement et les aliments destinés à la consommation humaine, constitue un facteur de risque sanitaire. Ainsi, pour protéger la santé publique et garantir une bonne utilisation des pesticides selon les bonnes pratiques agricoles, les gouvernements dont celui du Mali ont adopté un ensemble de textes législatifs et réglementaires nationaux et internationaux dans l'optique d'une gestion sécurisante des pesticides.

1.4.1. NORMES DU CODEX ALIMENTARIUS

Les normes de la Commission du Codex Alimentarius fixent des seuils de résidus de pesticides (exprimées en mg.kg-1) dans les denrées alimentaires, au-delà desquels les denrées contaminées sont officiellement interdites à la consommation humaine et animale. Il s'agit de limites maximales de résidus de pesticides (LMR) pour les pesticides homologués et de limites maximales de résidus de pesticides d'origine étrangère (LE) pour les pesticides non homologués et les pesticides polluants organiques persistants. Les valeurs réglementaires sont définies au niveau international par la FAO et l'OMS (Codex Alimentarius) et au niveau national par certains pays [30].

1.4.2. LEGISLATION 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), le Mali, tout comme les autres pays du CILSS ne doit pas disposer d'une structure autonome d'homologation des pesticides. Les procédures d'homologation sont assurées par le Comité Sahélien des Pesticides (CSP), secrétariat d'exécution du CILSS. Aucun pesticide ne peut être vendu ni utilisé au Mali tant qu'il n'est pas autorisé par le CSP.

Dans le cadre de la gestion et la sécurité de l'usage des pesticides, le gouvernement Malien a promulgué plusieurs lois avec des décrets d'application, entre autres :

- **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 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 définit que les projets publics ou privés dont la réalisation. ;

Malheureusement les dits textes législatifs sont très peu diffusés et mal connus du public, ce qui se traduit par la circulation de certains produits contenant les matières actives incriminées.

Différentes actions ont été menées par le Gouvernement en vue de contrôler l'importation et l'utilisation de pesticides contenant des matières actives dangereuses.

1.5.IMPACTS LIES A L'UTILISATION DES PESTICIDES

1.5.1. IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

Les effets des pesticides sur l'environnement comprennent essentiellement des effets sur les espèces non-ciblées. Parce qu'ils sont pulvérisés ou épandus globalement sur les parcelles cultivées, plus de 98 % des insecticides pulvérisés sur les cultures et 95 % des herbicides atteignent une destination autre que leurs cibles [31]. En outre, les eaux de ruissellement peuvent transporter les pesticides vers les milieux aquatiques, tandis que le vent peut les transporter vers d'autres parcelles, vers des pâturages, des établissements humains et des zones non aménagées, affectant potentiellement d'autres espèces. D'autres problèmes sont liés à de mauvaises pratiques en matière de production, de transport et de stockage [32]. Au fil du temps, l'application répétée de pesticides augmente la résistance des ravageurs, tandis que leurs effets nocifs sur d'autres espèces peuvent faciliter la résurgence des ravageurs [33].

Chaque pesticide, ou classe de pesticides, est associé à un ensemble spécifique de préoccupations environnementales. Ces effets indésirables ont conduit à l'interdiction de nombreux pesticides, tandis que des règlements ont limité ou réduit l'utilisation des pesticides autorisés. Au fil du temps, les pesticides sont généralement devenus moins persistants et plus spécifiques aux espèces, réduisant leur empreinte environnementale. En outre, les volumes de pesticides appliqués par hectare ont diminué, dans certains cas jusqu'à 99 %. Cependant, la diffusion mondiale de l'utilisation des pesticides, y compris celle de pesticides plus anciens ou obsolètes qui ont été interdits dans certains pays, a globalement augmenté [34].

Le niveau de contamination de l'environnement par le pesticide va dépendre de sa persistance, c'est-à-dire la durée avant la dégradation du pesticide dans l'environnement. Cette durée est fonction des phénomènes de dégradation du pesticide qui peuvent avoir deux origines :

- Abiotique (sans intervention d'organismes vivants) telle que l'hydrolyse, la photodégradation et les réactions d'oxydoréduction ;
- Biotique (intervention d'organismes vivants) [35].

Effet sur l'eau : Les effets des pesticides sur les systèmes aquatiques sont souvent analysés à l'aide de modèles de transport hydrologique pour étudier les mouvements et le devenir des produits chimiques dans les rivières et les ruisseaux. Dès les années 1970, des analyses quantitatives de ruissellement de pesticides ont été menées afin de prévoir les quantités de pesticides susceptibles d'atteindre les eaux de surface[36].

Il existe quatre voies principales par lesquelles les pesticides atteignent l'eau : cela peut être une dérive hors de la zone prévue pour la pulvérisation, la percolation ou la lixiviation à travers le sol, l'entraînement par les eaux de ruissellement ou un déversement accidentel ou consécutif à des négligences [37]. Ils peuvent aussi être entraînés dans l'eau par l'érosion des sols[38]. Les facteurs qui influencent la capacité d'un pesticide à contaminer l'eau comprennent sa solubilité dans l'eau , la distance séparant le site d'application des étendues d'eau, les conditions météorologiques, le type de sol, la présence d'une culture en cours de croissance et la méthode d'application utilisée[39].

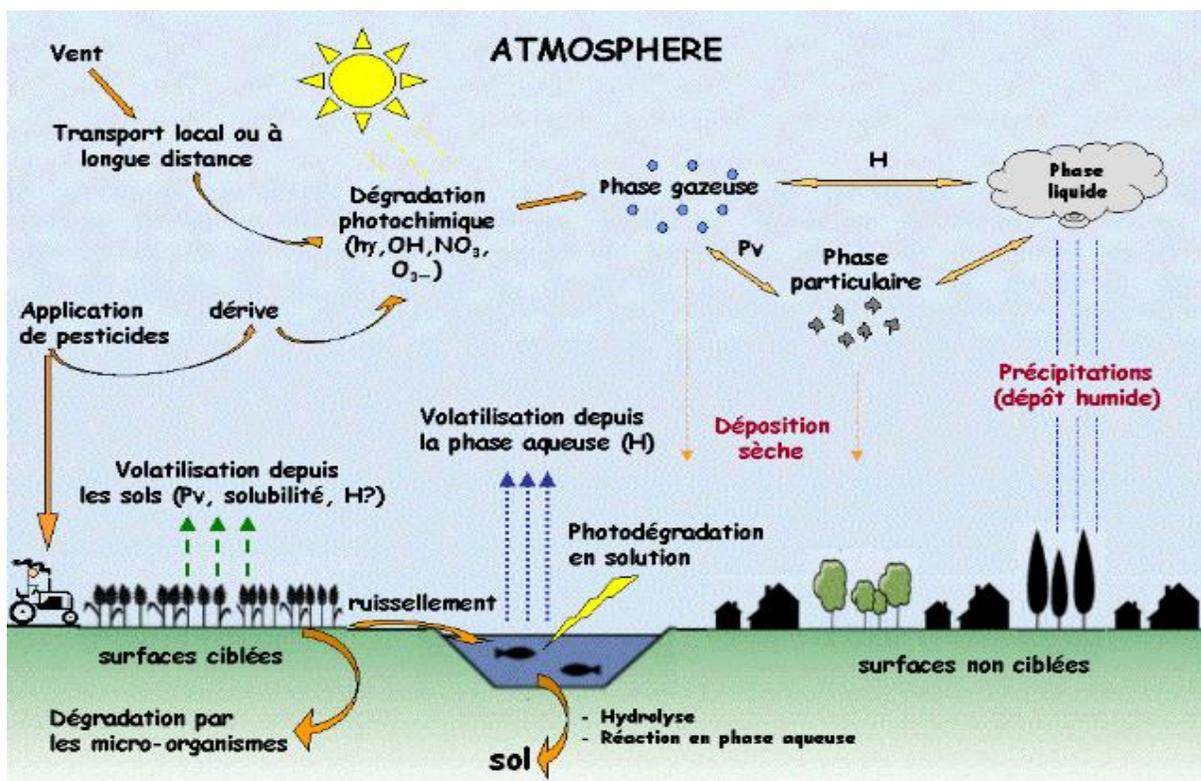


Figure 1 : *Modelisation de dépôt des pesticides sur des plans d'eau (Azzeddine SAMEUT BOUHAIK. Université Paris-Est Marne-la-vallée 2010)*

1.5.2. IMPACTS SUR LA SANITE HUMAINE

Les voies de contamination de l'homme par les pesticides sont diverses : consommation d'aliments, d'eau, inhalation ou contact avec la peau. Les effets sur l'homme sont différents en raison du grand nombre de molécules de pesticides. Certains produits présentent une toxicité aiguë importante, d'autres par contre, présentent une toxicité moindre et sont capables de s'accumuler dans l'organisme tout en induisant des effets à long terme.

Intoxication aiguë : liée à une très forte exposition sur un temps court, généralement lors de leur fabrication ou de leur utilisation mais souvent suite à un accident, elle peut provoquer empoisonnement, risques cutanés, oculaires.

Intoxication chronique : liée à une plus faible exposition sur un temps plus long, elle peut provoquer de nombreuses maladies comme de l'asthme, des cancers, de l'infertilité des malformations ou encore des troubles neurologiques (Alzheimer, parkinson, autisme) [40].

2. METHODES D'ANALYSE MULTI-RESIDUS DANS LES DIFFERENTES MATRICES

L'analyse des résidus de pesticides dans les différents milieux est une activité complexe pour trois raisons essentielles :

- Il existe une grande variété de matrices sur lesquelles les pesticides sont appliqués (ou sur lesquelles ils sont susceptibles de se retrouver), avec des possibilités d'interférences réelles. Les matrices sont soit des milieux liquides aqueux : eaux, la solution du sol, des effluents urbains, industriels ou agricoles, soit des milieux solides : matériaux terreux secs, divers produits végétaux et déchets déshydratés.
- Les limites de détection et de quantification que l'on souhaite atteindre sont de plus en plus basses.
- Les pesticides appartiennent à des classes chimiques extrêmement diverses, dont le dosage nécessite l'utilisation de techniques variées.

Le schéma général de toute technique d'analyse de résidus de pesticides comprend principalement :

- Les opérations de prélèvement de la matrice ;
- L'extraction des substances actives de la matrice 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) couplée à des détecteurs spécifiques et sensibles, telle que la spectrométrie de masse qui est un mode de détection hautement sélectif.

Ces étapes doivent être menées avec précaution car elles influent sur la fiabilité et l'exactitude des résultats [30 ; 41].

2.1.EXTRACTION DES PESTICIDES

L'extraction nécessite l'usage d'un solvant approprié (polaire ou apolaire selon la molécule recherchée) et une technique d'extraction adaptée (extraction par solvants organiques, extraction liquide/liquide, extraction super critique, extraction au soxhlet, 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. Les solvants simples comme le dichlorométhane, l'hexane ou des mélanges binaires de solvants non polaires et polaires (par exemple hexane + acétone) sont communément utilisés pour extraire les pesticides organochlorés des échantillons de sol, d'eau, de sédiment, d'aliments végétaux [42].

2.2.PURIFICATION DES EXTRAITS

Les extraits contiennent les pesticides recherchés et d'autres composés qui doivent être éliminés avant l'analyse. L'élimination des interférents, 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, "clean-up", etc. Les méthodes de purification des extraits les plus répandues sont basées sur l'extraction liquide-solide avec des adsorbants polaires (silice, alumine, silice greffée, florisil). Les interférents sont éliminés par élution de la colonne avec des mélanges de solvants de force éluant croissante [30].

2.3. IDENTIFICATION ET LE DOSAGE DES PESTICIDES

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

2.3.1. CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE

La chromatographie en phase liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation des constituants d'un mélange en solution, basée sur le partage des composés entre une phase mobile dans laquelle ils sont solubles et une phase dite fixe ou stationnaire, qui exerce sur eux un effet retardateur. L'échantillon à analyser est injecté dans une colonne, garnie ou enduite avec la phase stationnaire (fine granulométrie) ; 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 (distribution ou adsorption). L'augmentation du débit de la phase mobile entraîne 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). Les composés élués à la sortie de la colonne sont analysés par un détecteur approprié [43].

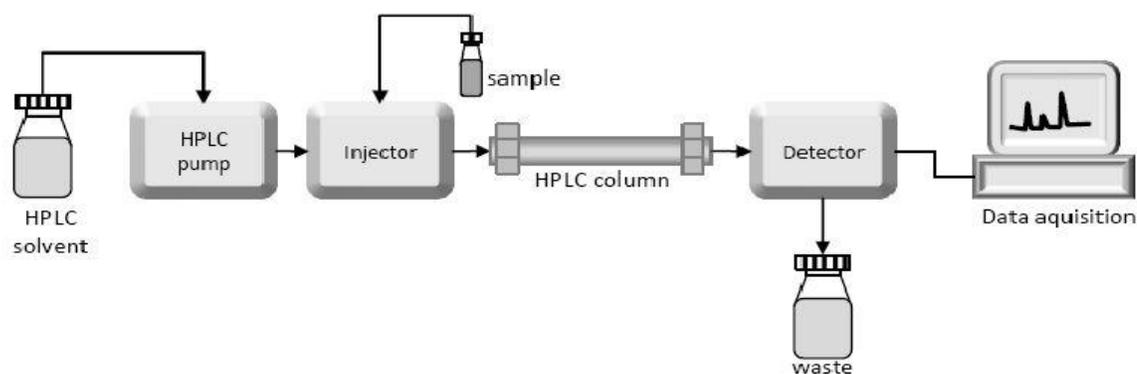


Figure 2 : Système de chromatographie en phase liquide à haute performance

2.3.2. CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une technique de séparation qui s'applique aux composés gazeux ou susceptibles d'être vaporisés par chauffage sans décomposition. La CPG est couramment utilisée pour l'analyse multi résidus de pesticides grâce aux grande sélectivité 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 (ECD) et un de détecteur azote-phosphore (DAP) [44 ; 45].

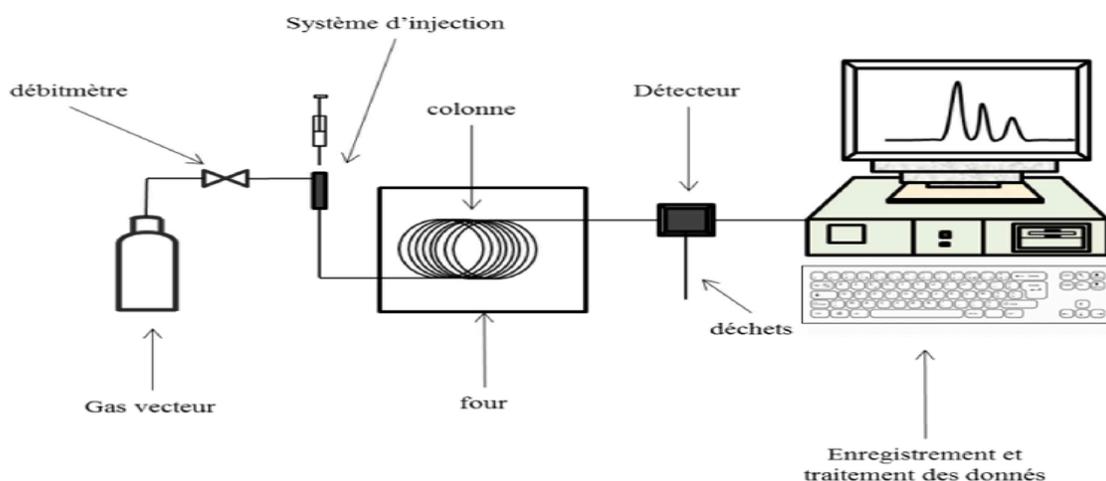


Figure 3 : *Système de chromatographie en phase gazeuse*

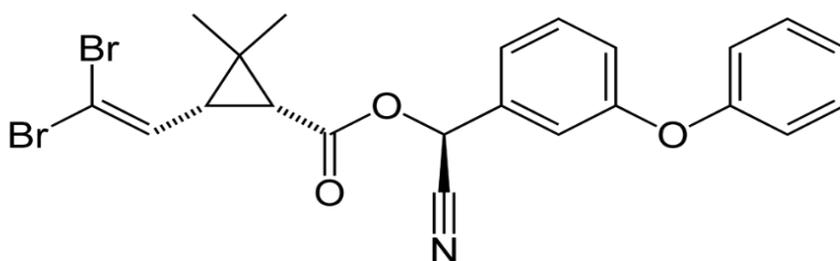
En fait, la chromatographie en phase gazeuse (CPG) s'adresse plus particulièrement aux composés apolaires et semi-polaires, volatils et semi volatils, tandis que la chromatographie en phase liquide (CPL) est plus adaptée aux pesticides polaires et semi-polaires, non volatils et thermolabiles. De plus, les avantages de la CPL 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 [46 ; 47].

3. DESCRIPTION DES PESTICIDES DELTAMETHRINE, LAMBDA CYALOTHRINE ET DICOFOL

3.1. DELTAMETHRINE

La deltaméthrine [(1*R*,3*R*)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-diméthyl-cyclopropane carboxylate de (*S*)- α -cyano-3-phénoxybenzyle] est un composé chimique de la famille des pyréthrinoïdes.

Il est principalement utilisé comme insecticide et répulsif pour les insectes ou les serpents en raison de ses propriétés neurotoxiques. Elle agit au niveau des neurones en interférant avec le fonctionnement des canaux sodium, des canaux qui sont à l'origine du message nerveux. La deltaméthrine est un insecticide particulièrement toxique pour les abeilles, mais aussi pour les poissons. La deltaméthrine est produite par action du tétrabromure de carbone sur la cyperméthrine[48 ; 49].



STRUCTURE CHIMIQUE DE LA DELTAMETHRINE (C₂₂H₁₉Br₂NO₃)

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES [50]

Apparence : poudre cristalline incolore, inodore

Masse molaire : 505,199 g/mol

T° fusion : 100-102°C

Solubilité : eau: <0,2 µg/l (25 °C) ; acétone: 500 g·L⁻¹ (20 °C) ; éthanol: 15 g·L⁻¹ (20 °C)

Masse volumique : 0,5 g/cm³

T_{1/2} : 0,022 à 4,2 jours dans l'eau en condition aérobie

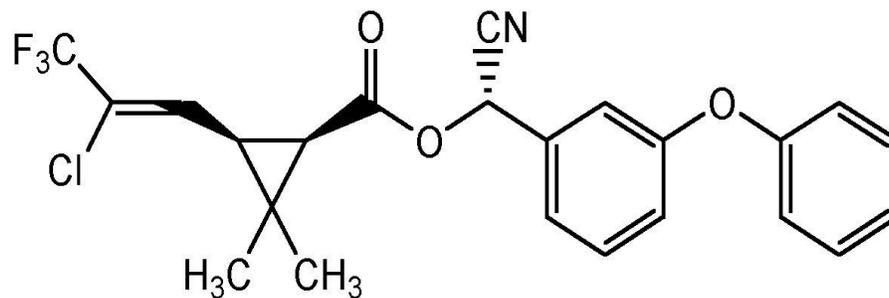
DL₅₀ : 95 mg/kg

Au sein du groupe des pyréthriinoïdes, la deltaméthrine se classe parmi les plus toxiques et écotoxiques. Elle est mal étudiée mais on sait par l'étude d'effets d'expositions professionnelles chroniques (vaporisation des cultures ou utilisation au laboratoire), accidentelles ou suite des cas de tentative de suicide) que les symptômes varient considérablement selon la dose (le solvant a aussi une grande importance : la Deltaméthrine est beaucoup plus toxique dans un solvant huileux ou gras que diluée dans de l'eau, à dose égale), mais aussi selon la voie d'exposition (ingestion, inhalation, passage percutané) [51].

3.2. LAMBDA CYALOTRINE

La lambda cyhalothrine [3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate] est un insecticide pyréthinoïdes de synthèse de type II, dont les utilisations en agriculture sont de plus en plus importantes. Cette substance active est constituée de deux des quatre formes énantiomères de la cyhalothrine. Elle agit au niveau du système nerveux et provoque la paralysie et la mort après contact et ingestion sur un grand nombre d'insectes à des doses très faibles. Elle présente une action frénatrice sur les acariens phytophages ainsi qu'une action ovicide sur les œufs de lépidoptères (papillons) [52-54].

Les pyréthinoïdes sont des insecticides lipophiles, appliqués en remplacement des organophosphorés, en raison de leur plus faible volatilité et leur inactivation métabolique rapide [55].



Structure de la lambda-cyhalothrine (C₂₃H₁₉ClF₃NO₃)

CARACTERISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES [56 ; 57]

- **Apparence /état ambiant** : Solide incolore à beige

- **Masse molaire** : 449,85 g/mol
- **Solubilité** : peu soluble dans l'eau (4.10^{-3} à 20°C)
- **Toxicité** : Poisson (CL50 -96 h de 0,24 ug/L)
- **PKa** : 1,970 à 7,610 U.S. EPA/OPP,

Des études menées aux États-Unis ont rapporté une détection de la lambda-cyhalothrine dans les poussières, les aliments et dans des environnements résidentiels. Néanmoins l'ingestion de résidus de pesticides par l'alimentation et à travers buvable sont à nos jours considérée comme les principaux voies d'exposition à la lambda-cyhalothrine dans la population générale [58-60].

Plusieurs études ont permis d'observer que l'exposition par ingestion à la lambda-cyhalothrine chez des rats induisait une nette diminution de la consommation alimentaire, de la consommation d'eau et entraînait à la suite une altération de la fonction motrice, de la coordination et des tremblements [61-63].

La méthode ELISA (Enzyme Linked Immuno-Sorbent Assay) et GC-MS (Chromatographie gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse) sont souvent les méthodes analytiques de dosage pour la détermination de la lambda-cyhalothrine dans toutes les matrices [64].

3.3. DICOFOL

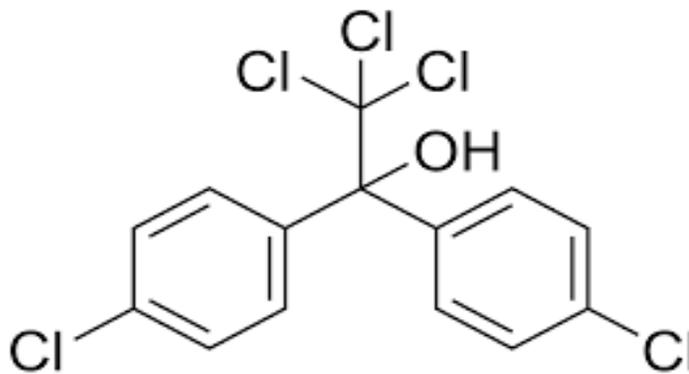
Le Dicofol [**1-BIS(4-CHLOROPHENYL)-2,2,2-TRICHLOROETHANOL**]est

un acaricide organochloré (substance qui tue les acariens), Il comprend deux isomères : le *p,p'*-dicofol et le *o,p'*-dicofol, et est assez semblable au DDT (il en contient 25%). Le dicofol est essentiellement utiliser pour protéger de nombreux fruits et légumes mais également le coton, le thé, les plantes ornementales et les cultures de plein champ. Il agit sur le système nerveux au niveau du canal sodium, son mécanisme est mal connu à ce jour, mais il provoque une hyperstimulation de la transmission nerveuse le long du nerf axones. Cet effet est considéré comme lié à l'inhibition de certaines enzymes dans le système nerveux central. Les symptômes liés à l'ingestion et/ou à l'exposition respiratoire à dicofol sont entre autre la nausée, des étourdissements, des faiblesses et des vomissements ; l'exposition cutanée peut provoquer une irritation de la peau ou une éruption cutanée et le contact visuel peut entraîner une conjonctivite. En plus du système nerveux central, une exposition à long terme à dicofol peut affecter le foie. Les principaux effets du dicofol après exposition à court ou à long terme d'animaux de laboratoire sont une diminution du poids corporel associée à une diminution de la consommation

alimentaire et une augmentation du poids du foie accompagné par des modifications des activités enzymatiques hépatiques et cela peut entraîner des tumeurs du foie [65].

La production de dicofol est aujourd'hui concentrée dans un petit nombre de pays, estimée à 2 700 à 5 500 tonnes par an entre 2000 et 2007, la production mondiale de dicofol a ensuite fortement décliné car plusieurs pays ont progressivement cessé de le produire et de l'utiliser, notamment les États-Unis d'Amérique, les États membres de l'Union européenne, la Suisse, l'Arabie saoudite, le Brésil, le Canada, le Japon, le Bénin, la Guinée, la Mauritanie etc... [66].

Le Dicofol ne figure pas sur la liste des produits autorisés par le Comité Sahélien des Pesticides.



Structure chimique du dicofol (C₁₄H₉Cl₅O)

PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DU DICOFOL [67 ; 68]

Apparence : cristaux incolore

Masse molaire : 370,486 ± 0,022 g/mol

Masse volumique : 1,13 g·cm⁻³

T° fusion : 77 à 78 °C

Solubilité : peu soluble dans l'eau 0,8 mg·L⁻¹ à 25 °C mais très soluble dans les solvants organiques

T_{1/2} : 10 à 30 min

DL₅₀ : 575 mg/kg (rat oral); 1150 mg/kg (rat i.p); 100mg/kg rat (rat peau)

MATERIELS

ET

METHODES

MATERIELS ET METHODES

1. CADRE D'ETUDE

L'étude s'est déroulée au Laboratoire National de la Santé de Bamako (Mali), plus précisément au niveau du service de contrôle de qualité des médicaments, disposant de tout l'équipement nécessaire pour son exécution.

Le Laboratoire National de la Santé (LNS) a été créé et érigé en Etablissement Public à caractère Scientifique et Technologique (EPST) conformément à l'article 2 de l'ordonnance N° 00-40/P-RM du 20 septembre 2000.

En historique, dans le cadre de la réforme pharmaceutique et pour une mise en œuvre effective de la politique de médicaments Essentiels, le Ministère de la Santé a décidé en 1981 de mettre en place un dispositif capable de déceler tout abus ou toute infraction dans les produits pharmaceutique d'une part et d'autre part d'apprécier leur qualité. Ce service a été conçu tout d'abord au sein de l'Office Malien de Pharmacie (OPM), puis à la fermeture de ce dernier en 1986, à l'Inspection de la Santé (IS). Courant 1987, une résolution du parlement Européen relative à l'exploitation des produits pharmaceutiques, conformément aux préoccupations de l'OMS, invite les pays du tiers Monde à créer un service national de contrôle de qualité. A l'occasion, le Mali a sollicité la Communauté Européenne (CEE) pour le financement d'un projet intitulé « Restructuration du Secteur Pharmaceutique Fédération Internationale de l'Industrie du Médicament (FIM) ».

La convention de ce projet a été signée en mars 1987 et la réalisation d'un Laboratoire de contrôle de qualité a été prise très largement en compte.

En Juin 1990, le Laboratoire National de la Santé (LNS) a été créé par Ordonnance N°90-34/P-RM sous le statut de service rattaché à la Direction Nationale de la Santé Publique (DNSP). Après une décennie de fonctionnement en tant que service rattaché, l'analyse de la situation du LNS a permis de déceler les difficultés causées par ce statut notamment :

- L'absence d'autonomie de gestion qui prive le LNS d'une certaine indépendance de gestion ;
- L'absence de personnalité morale qui limite largement les prises d'initiatives et les capacités d'échanges avec les institutions ayant la même vocation ;

- Les difficultés de l'Etat d'utiliser pleinement le plateau technique du LNS dans le cadre de la formation universitaire et de la recherche scientifique.

Afin de remédier à ces difficultés et contrainte, le Gouvernement a décidé de l'ériger en Etablissement Public à caractère Scientifique et Technologique (EPST) par l'ordonnance N° 00-40/P/RM du 20 septembre 2000, son organisation et ses modalités de fonctionnement ont été fixé par le Décret N° 586/P/RM du 23 novembre 2000.

Le Laboratoire National de la Santé a pour mission de contrôler la qualité des médicaments, aliments, boissons ou toutes autres substances importées ou produites en République du Mali et destinées à des fins thérapeutiques, diététiques ou alimentaires en vue de la sauvegarde de la santé des populations humaines et animales.

A ce titre, il est chargé de :

- Donner son avis technique pour l'autorisation ou l'interdiction de l'usage de tout produit, médicament, aliment ou boisson à usage thérapeutique, diététique ou alimentaire ;
- Prélever et analyser des échantillons dans toute unité de production, d'importation, de distribution ou de conservation de médicaments, eaux, boissons diverses, aliments et toutes autres substances introduites dans l'organisme humain et animal dans le but thérapeutique, nutritionnel ou autre et concourant à l'amélioration ou la détérioration de l'état de santé de l'homme et de l'animal ;
- Participer à la formation universitaire et postuniversitaire ;
- Entreprendre des activités de recherches scientifiques et techniques ;
- Contribuer à l'élaboration des normes et veiller à leur application.

La structure est constituée de trois départements

Il est dirigé par un Directeur General nommé par le décret pris en Conseil des Ministres sur proposition du ministre chargé de la Santé. Il est assisté et secondé d'un Directeur General Adjoint qui le remplace de plein droit en cas de vacance, d'absence ou d'empêchement. Le Directeur General Adjoint est nommé par arrêté du ministre chargé de la Santé. L'arrêté de nomination fixe également ses attributions spécifiques.

Il compte au total 77 Agents (effectif actuel)



Figure 4 : Laboratoire National de la Santé de Bamako (Mali)

2. ECHANTILLONNAGE

L'analyse des résidus de pesticides dans les matrices environnementales plus particulièrement les eaux comprend différentes étapes dont chacune a une incidence déterminante sur le résultat. Ces étapes sont les suivantes :

- L'échantillonnage (prélèvement, extraction, concentration et purification des extraits) ;
- L'analyse des extraits par méthodes séparatives associées à des techniques d'identification ou de détection ;
- La quantification des substances détectées.

Notre étude a porté sur trois pesticides (Deltamethrine, lambda-Cyhalothrine et Dicofol) qui ont été analysés chacune à cinq concentrations différentes (0,01 ppm ; 0,02ppm ; 0,05ppm ; 0,1ppm et 0,2ppm).

Tableau 1 : les volumes et concentrations pour l'extraction des trois pesticides dans l'eau

Concentration de l'échantillon	Volume de l'échantillon	Volume d'eau	Volume de Dichlorométhane		volume de l'Acétonitrile
			1ère extraction	2ème extraction	
0,01 ppm	12,5 μ L	250 mL	25 mL	20 mL	1 mL
0,02 ppm	25 μ L	250 mL	25 mL	20 mL	1 mL
0,05 ppm	62,5 μ L	250 mL	25 mL	20 mL	1 mL
0,1 ppm	125 μ L	250 mL	25 mL	20 mL	1 mL
0,02 ppm	250 μ L	250 mL	25 mL	20 mL	1 mL

Nous avons créé un système de proportionnalité entre la concentration et le volume de l'échantillon

3. MATERIELS ET APPAREILS

3.1. PETITS MATERIELS

La potence en bois a servi de support pour le ballon.



Figure 5 : les petits matériels utilisés lors de nos manipulations

3.2. LES APPERILS



Distillateur



Hotte



Microbalance



Agitateur mécanique



Bain à ultrason



Rotavapor

Figure 6 : *les appareils utilisés lors de nos manipulations*



Figure 7 : *Chromatographe en phase liquide à haute performance associé à un DAD*
Un appareil utilisé dans la séparation analytique et/ou préparatrice de molécules polaire, thermolabile
présentent dans un mélange. Le détecteur à barrette de diode permet d'améliorer la sensibilité de
détection

3.3. Réactifs et Etalons



Figure 8 : *les réactifs utilisés*

Le dichlorométhane est un composé chimique, en température ambiante il se présente comme un liquide incolore, d'odeur caractéristique et volatile. Le dichlorométhane est un composé instable

qui se décompose à 120°C (T° de fusion : -95°C, T° d'ébullition : 40°C, masse volumique : 1,33 g/cm³). Dans notre contexte, il est utilisé dans le processus d'extraction des pesticides.

Le sulfate de sodium est un composé courant formé d'un ion sulfate et de deux ions sodium. Lorsqu'il est à l'état anhydre, il prend l'apparence d'un solide cristallin blanc. Parmi un grand nombre d'usage différents, les principales utilisations sont : fabrication de détergent, extraction de substance dans l'industrie chimique...

L'acétonitrile est composé chimique qui se trouve sous forme de liquide incolore, d'odeur sucrée très souvent utilisé en tant que solvant de choix pour analyser une réaction chimique généralement inconnue.

3.4. Méthode d'analyse

Une méthode d'analyse est une procédure écrite décrivant l'ensemble des moyens et modes opératoires nécessaires pour détecter et/ou doser l'analyte. La validation de la méthode est une confirmation par des épreuves tangibles que les exigences, pour une utilisation spécifique ou une application prévue, ont été satisfaites [69 ; 70].

Nous avons procédé comme suite :

- a. Prélever six fois 250ml d'eau ultra pure dans six ampoules à décanter différentes, le contenu d'une des ampoules à décanter sera utilisé comme solution témoin ;
- b. Procéder à la préparation des solutions enrichies en introduisant dans les cinq autres ampoules à décanter à l'aide d'une micropipette de manière respective 12,5 uL, 25 uL, 62,5 uL, 125 uL et 250 uL des concentrations de 0,01 ppm ; 0,02 ppm ; 0,05 ppm ; 0,1 ppm ; 0,2 ppm des solution mixtes (dicofol-deltamethrine-lambda cyalothrine) ;
- c. Ajouter aux échantillons et à la solution témoin 25 microlitres de dichlorométhane (extraction Liquide-Liquide) ;
- d. A l'aide d'un agitateur mécanique, agiter les six ampoules à décanter pendant plusieurs minutes et ouvrir doucement pour éviter la compression du gaz dans les bouteilles ;
- e. Après agitation mécanique, on laisse décanter les solutions jusqu'à l'obtention d'une séparation des phases (eau – dichlorométhane) ;
- f. Recueillir la phase dichlorométhane qui se trouve dans la partie inférieure des ampoules dans six ballons de 250ml pourvu chacun d'un identifiant et muni d'un entonnoir contenant un papier filtre et du sulfate de sodium (environ 12 gramme) ;

- g. Pour une deuxième récupération, on introduit 20ml de dichlorométhane les ampoules à décanter (contenant la phase eau) et on reprend les étapes « d., e. et f. », tout en utilisant les mêmes ballons de 250ml ;
- h. Les phases dichlorométhane sont évaporés à sec à l'aide d'un rotavapor à 45°C faisant 70 tours/min ;
- i. Incorporer les extraits secs contenus dans les différents ballons avec 1 ml d'acetonitrile et porter cette solution de récupération au bain ultrason pendant trois minutes tout en tournant doucement les ballons afin de récupérer la totalité des extraits ;
- j. A l'aide d'une micropipette, prélever la totalité du contenu des différents ballons et transférer dans des vials portant chacun un identifiant ;
- k. La lecture des vials se fait à l'aide d'un chromatographe en phase liquide à haute performance associé à un détecteur à barrette d'iode (DAD) ;

3.5. CONDITIONS CHROMATOGRAPHIQUES

Phase mobile:

Acetonitrile: Eau (9:1)

Nombre d'injection

- Blanc acetonitrile: quatre fois
- Blanc (solution témoin) ayant suivi les mêmes conditions que les échantillons : quatre fois
- Les échantillons : quatre fois

Volume d'injection : 10 microlitres

Temps d'analyse : 20 minutes

Température : 25°C

Longueur d'onde : 205 : 2

Dimension de la colonne : 4,6*250, 5 Um Eclipse XDB-C18

RÉSULTATS

LES RESULTATS

I. Première Partie : Calibration des trois pesticides injectés séparément

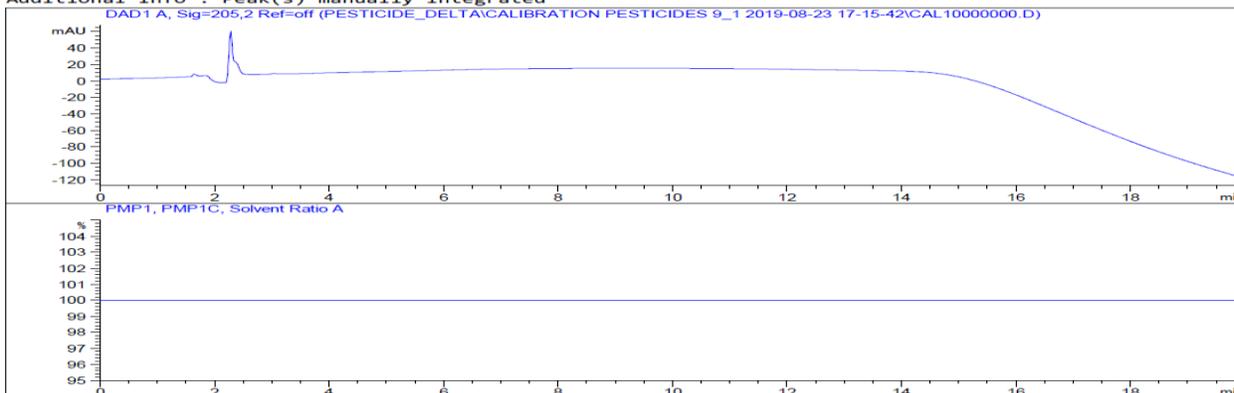
1. Les données chromatographiques et les chromatogrammes des trois pesticides

Data File C:\CHEM32\...\DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\CAL1000000.D
Sample Name: BLANC

```
=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line :    1
Acq. Instrument : AGILENT 1260                Location  : Vial 1
Injection Date  : 8/23/2019 5:17:10 PM       Inj       :    1
                                           Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed    : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed    : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info     : Pesticides 9/1

Sample Info     : BLANC
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



```
Sorted By           :      Signal
Calib. Data Modified :      8/25/2019 3:35:30 PM
Multiplier          :      1.0000
Dilution            :      1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
```

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	-	-	-	-	-	DICOFOL
3.994	-	-	-	-	-	LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322	-	-	-	-	-	DELTAMETHRINE

Totals : 0.00000

Figure 9 : Chromatogramme du blanc acetonitrile

Très bonne ligne de basse et aucune apparition de pic au-delà de 2,5 min de temps de rétention

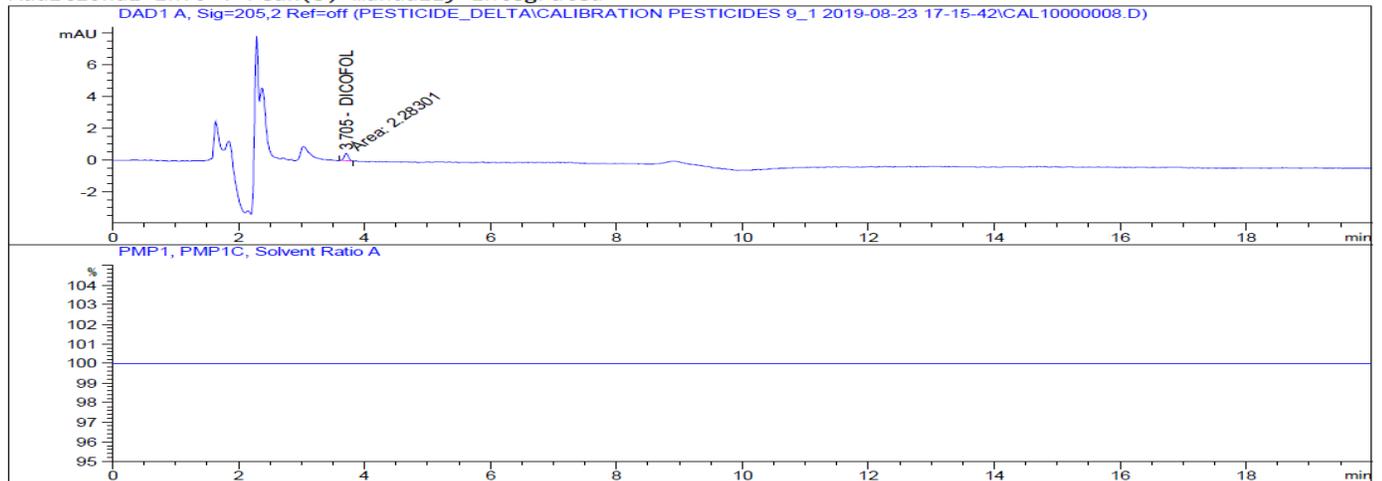
```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line :    9
Acq. Instrument : AGILENT 1260                         Location  : Vial 7
Injection Date  : 8/23/2019 8:24:37 PM                 Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method: C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1

Sample Info    : DICOFOL 0,05 PPM
    
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



```

Sorted By      :      Signal
Calib. Data Modified :      8/25/2019 3:35:30 PM
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.705	MM	2.28301	1.70140e-2	3.88433e-2		DICOFOL
3.994		-	-	-		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322		-	-	-		DELTAMETHRINE

Totals : 3.88433e-2

Figure 10 : Chromatogramme du standard Dicofol 0,05 ppm

L'injection du standard de Dicofol fait apparait un pic au temps de rétention 3,7 min

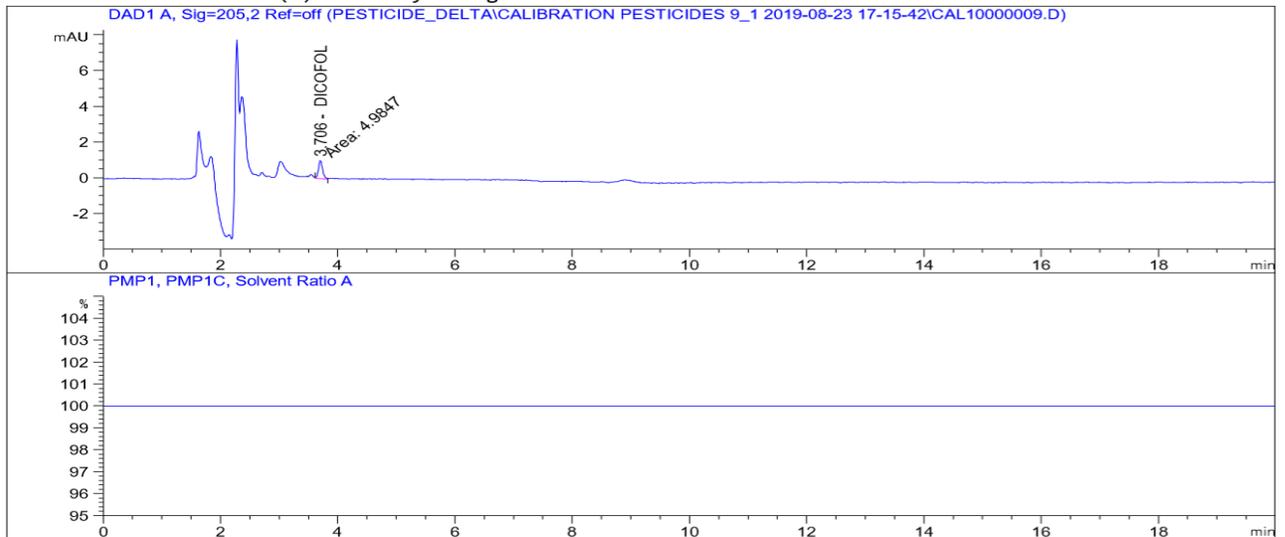
```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line :   10
Acq. Instrument : AGILENT 1260                         Location  : Vial 8
Injection Date  : 8/23/2019 8:48:10 PM                 Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1

Sample Info    : DICOFOL 0,1 PPM
    
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



```

Sorted By      :      Signal
Calib. Data Modified :      8/25/2019 3:35:30 PM
Multiplier     :      1.0000
Dilution       :      1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs
    
```

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	MM	4.98470	1.94718e-2	9.70613e-2		DICOFOL
3.994		-	-	-		LAMBDA CYHALOTHRINE

4.322

DELTA METHRINE

Totals :

9.70613e-2

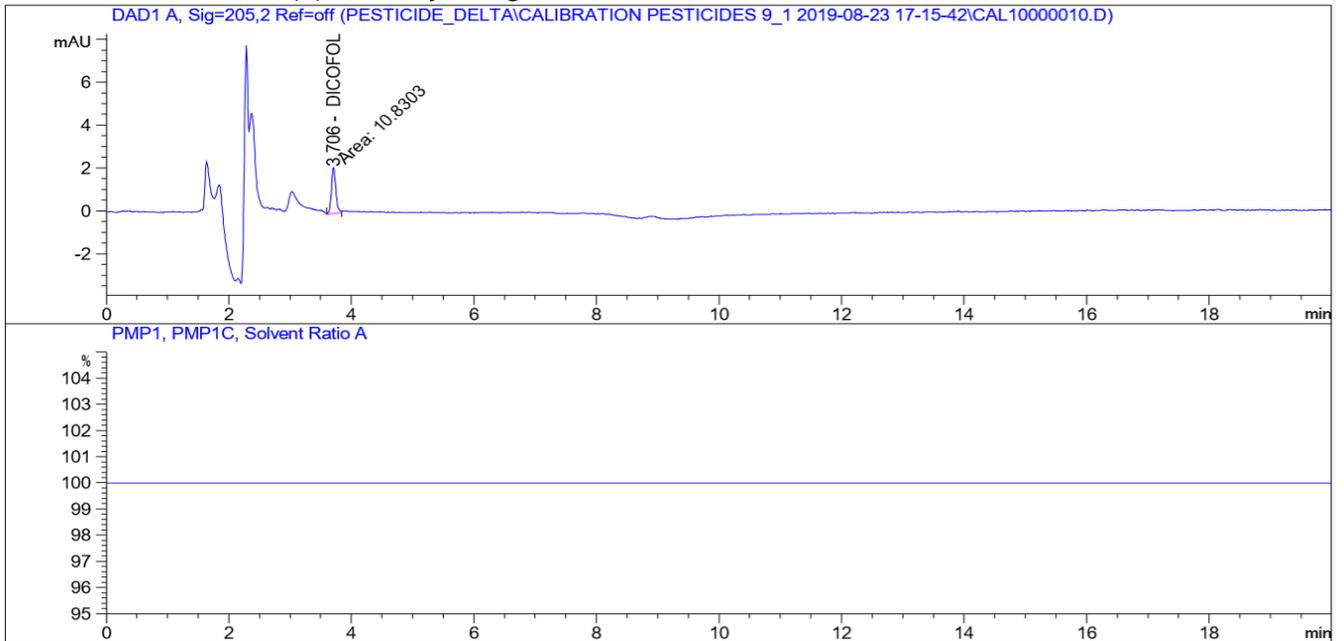
Figure 11 : Chromatogramme du standard Dicofol 0,1 ppm

```
=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line : 11
Acq. Instrument : AGILENT 1260                         Location  : Vial 9
Injection Date  : 8/23/2019 9:11:45 PM                 Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed    : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed    : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info     : Pesticides 9/1

Sample Info     : DICOFOL 0,2 PPM
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	MM	10.83026	2.05928e-2	2.23026e-1		DICOFOL
3.994		-	-	-		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322		-	-	-		DELTAMETHRINE
Totals :			2.23026e-1			

Figure 12 : Chromatogramme du standard Dicofol 0,2 ppm

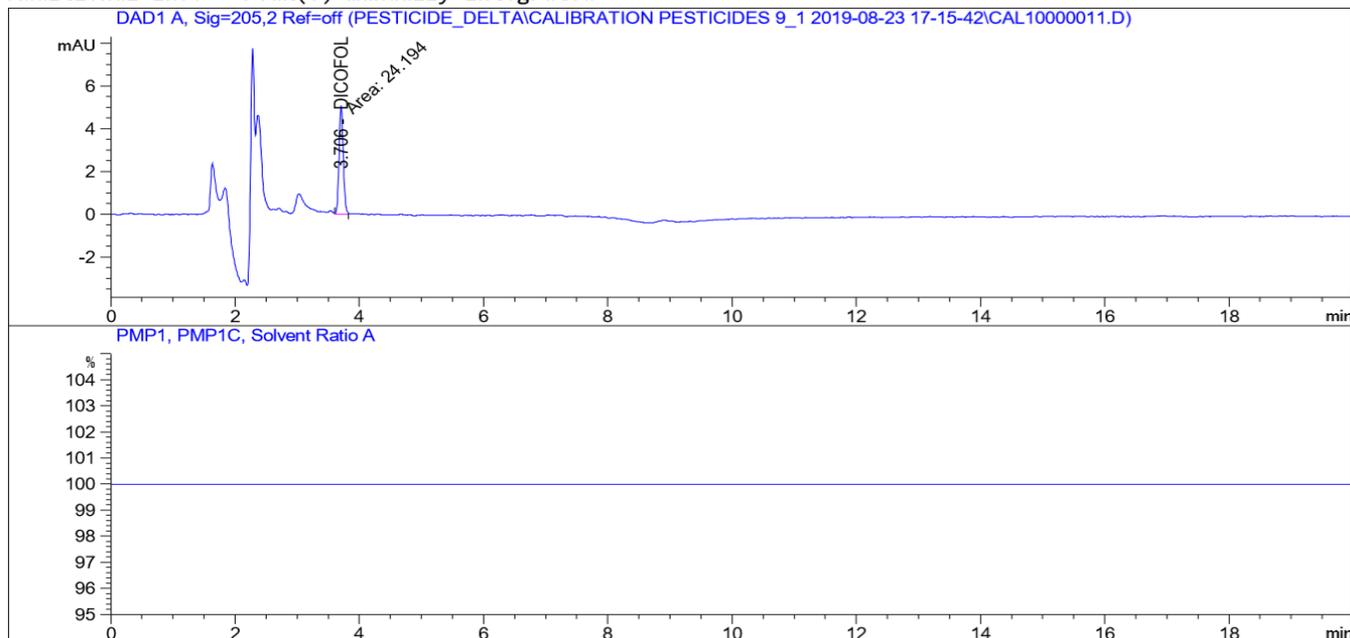
```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line : 12
Acq. Instrument : AGILENT 1260                         Location  : Vial 10
Injection Date  : 8/23/2019 9:35:20 PM                 Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl

Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed    : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed    : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info     : Pesticides 9/1

Sample Info     : DICOFOL 0,5 PPM
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

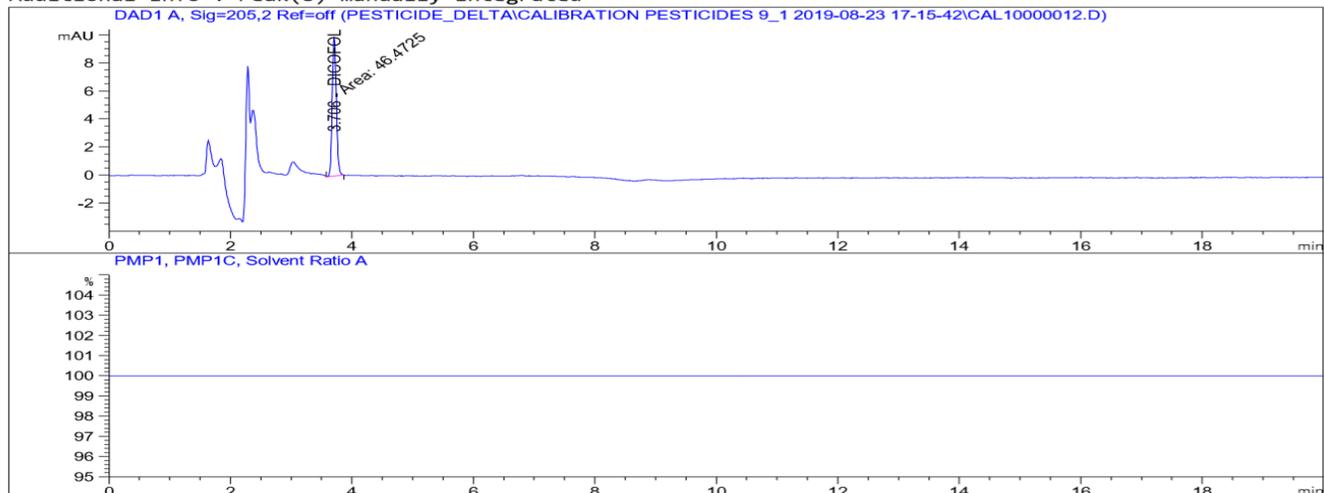
Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	MM	24.19398	2.11208e-2	5.10997e-1		DICOFOL
3.994		-	-	-		LAMBDA CYHALOTHRINE

Figure 13 : Chromatogramme du standard Dicofol 0,5 ppm

```
=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line : 13
Acq. Instrument : AGILENT 1260                         Location  : Vial 11
Injection Date  : 8/23/2019 9:58:48 PM                 Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1
Sample Info    : DICOFOL 1 PPM
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	MM	46.47253	2.13260e-2	9.91072e-1		DICOFOL
3.994		-	-	-		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322		-	-	-		DELTAMETHRINE

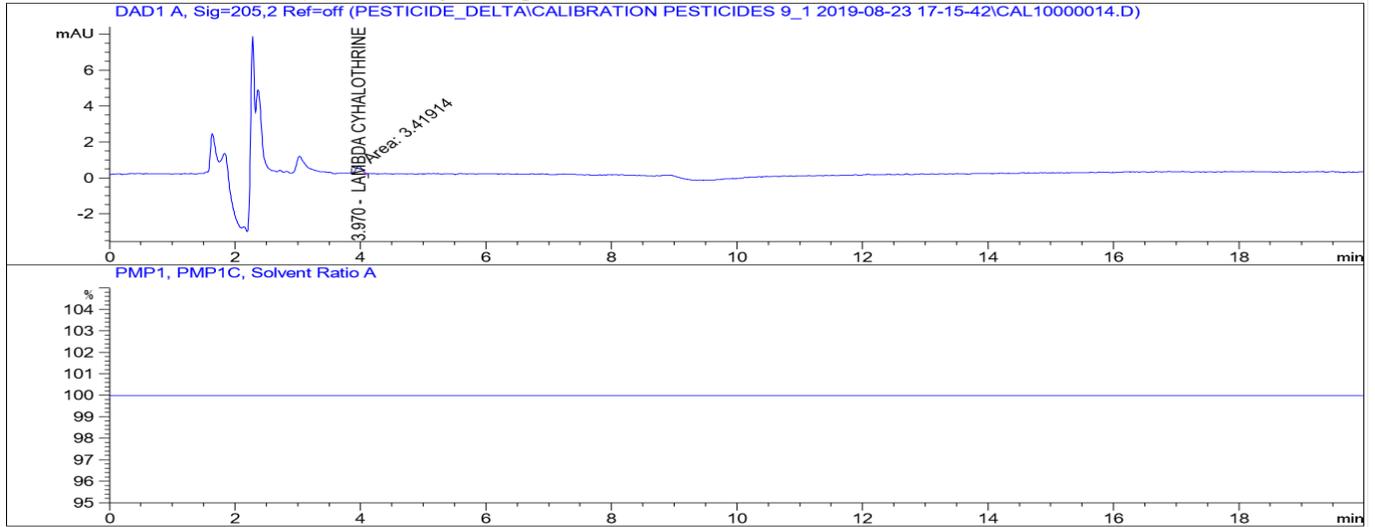
Totals : 9.91072e-1

Figure 14 : Chromatogramme du standard Dicofol 1 ppm

Nous remarquons une proportionnalité entre la surface des pics et la concentration, mais le temps rétention reste inchangé (Tr = 3,7 min)

```
=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line : 15
Acq. Instrument : AGILENT 1260                         Location  : Vial 12
Injection Date  : 8/23/2019 10:45:16 PM                Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1
Sample Info    : LAMBDA CYHALOTHRINE 0,05 PPM
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706		-	-	-		DICOFOL
3.970	MM	3.41914	1.46642e-2	5.01390e-2		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322		-	-	-		DELTAMETHRINE

Totals : 5.01390e-2

Figure 15 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 0,05 ppm

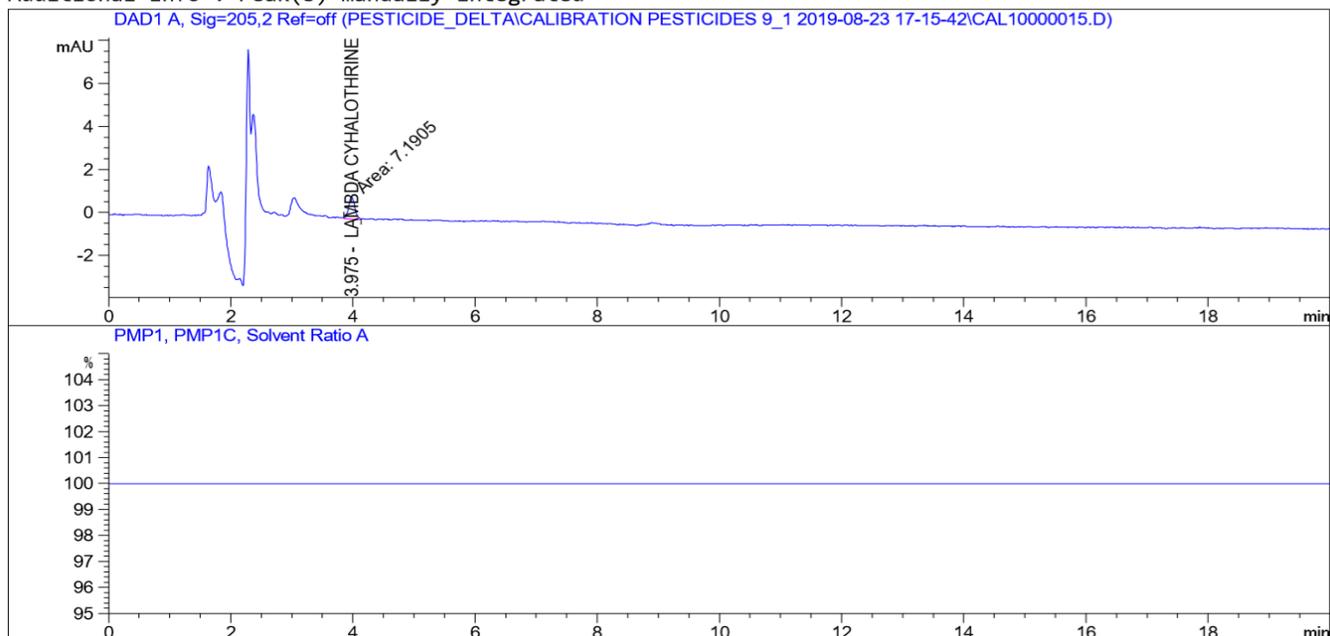
L'injection du standard de Lambda Cyhalothrine fait apparait un pic au temps de rétention 3,970 min

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line : 16
Acq. Instrument : AGILENT 1260                Location  : Vial 13
Injection Date  : 8/23/2019 11:08:43 PM      Inj       : 1
                                                Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method: C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1

Sample Info    : LAMBDA CYHALOTHRINE 0,1 PPM
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706		-	-	-		DICOFOL
3.975	MM	7.19050	1.48299e-2	1.06635e-1		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322		-	-	-		DELTAMETHRINE

Totals : 1.06635e-1

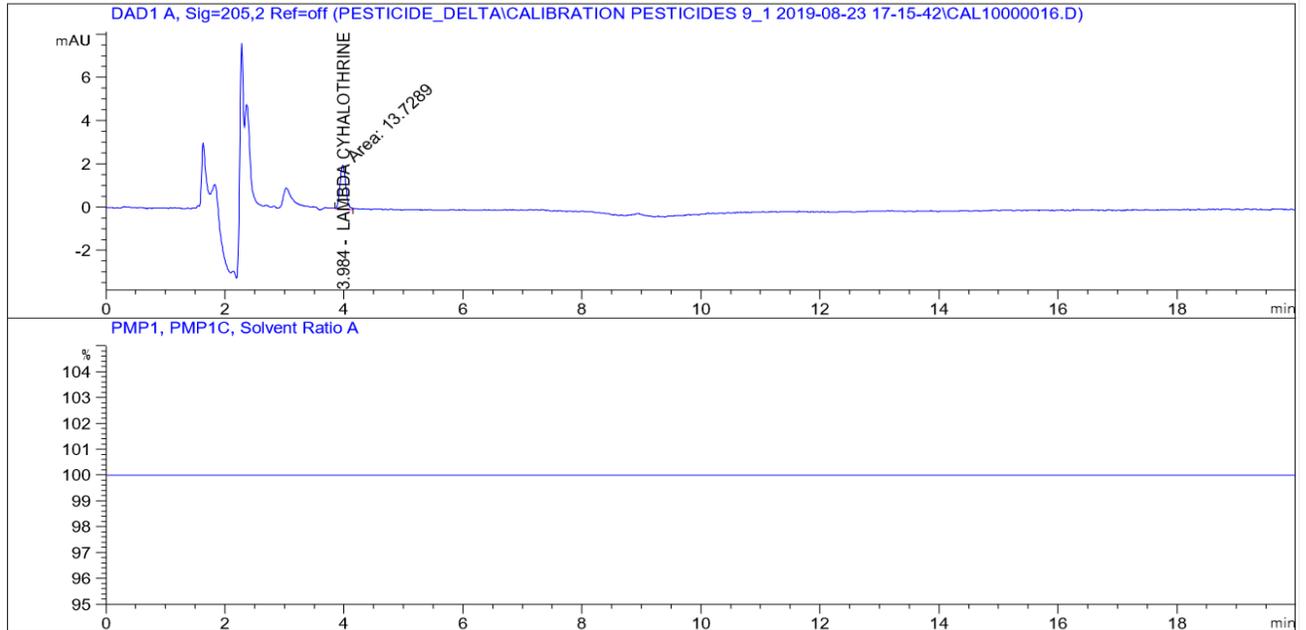
Figure 16 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 0,1 ppm

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line : 17
Acq. Instrument : AGILENT 1260                         Location  : Vial 14
Injection Date  : 8/23/2019 11:32:14 PM                Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1

Sample Info    : LAMBDA CYHALOTHRINE 0,2 PPM
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706		-	-	-		DICOFOL
3.984	MM	13.72894	1.49014e-2	2.04581e-1		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322		-	-	-		DELTAMETHRINE

Totals : 2.04581e-1

Figure 17 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 0,2 ppm

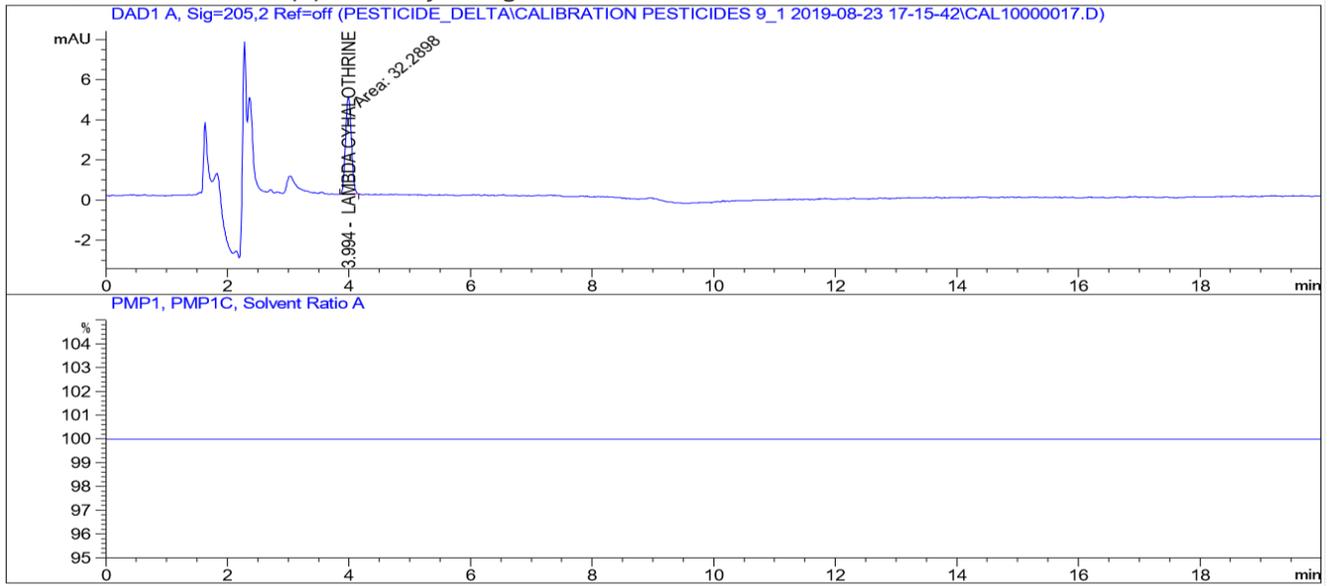
```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line : 18
Acq. Instrument : AGILENT 1260                           Location  : Vial 15
Injection Date  : 8/23/2019 11:55:43 PM                 Inj       : 1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                  15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1

Sample Info    : LAMBDA CYHALOTHRINE 0,5 PPM
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706		-	-	-		DICOFOL
3.994	MM	32.28975	1.49467e-2	4.82624e-1		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322		-	-	-		DELTAMETHRINE

Totals : 4.82624e-1

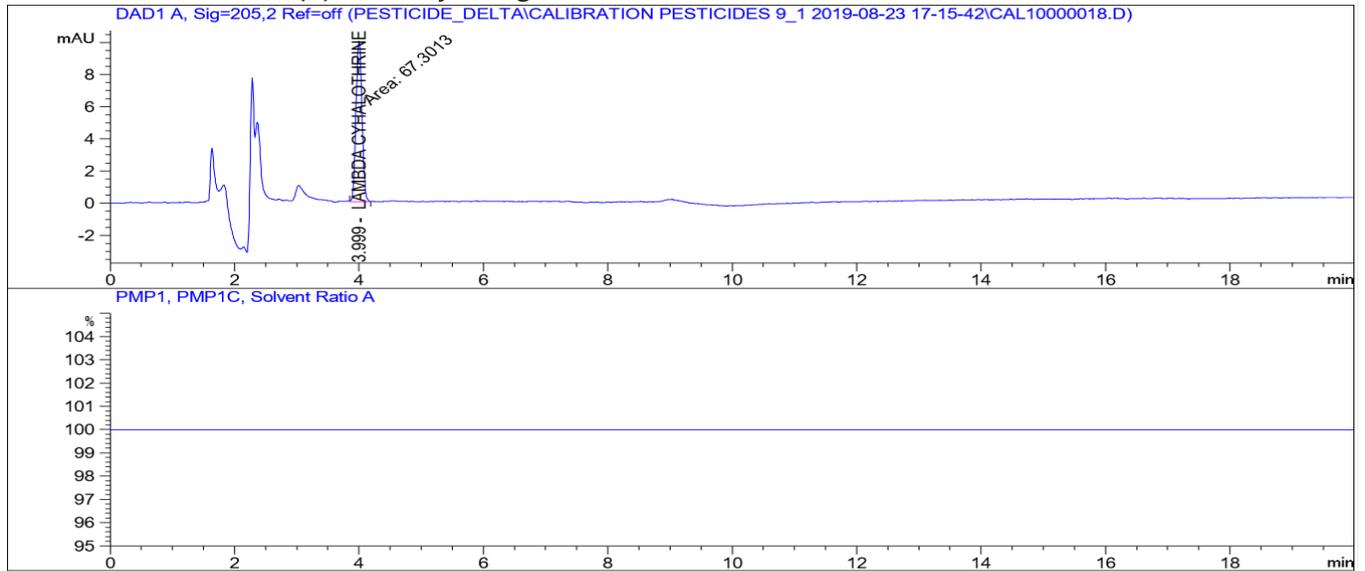
Figure 18 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 0,5 ppm

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                      Seq. Line : 19
Acq. Instrument : AGILENT 1260                 Location  : Vial 16
Injection Date  : 8/24/2019 12:19:13 AM      Inj       : 1
                                                Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1

Sample Info    : LAMBDA CYHALOTHRINE 1 PPM
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706		-	-	-		DICOFOL
3.999	MM	67.30135	1.49641e-2	1.00710		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322		-	-	-		DELTAMETHRINE

Totals : 1.00710

Figure 19 : Chromatogramme du standard Lambda cyhalothrine 1 ppm

Nous remarquons une proportionnalité entre la surface des pics et la concentration, mais le temps de rétention de lambda cyhalothrine reste inchangé (Tr = 3,9 min)

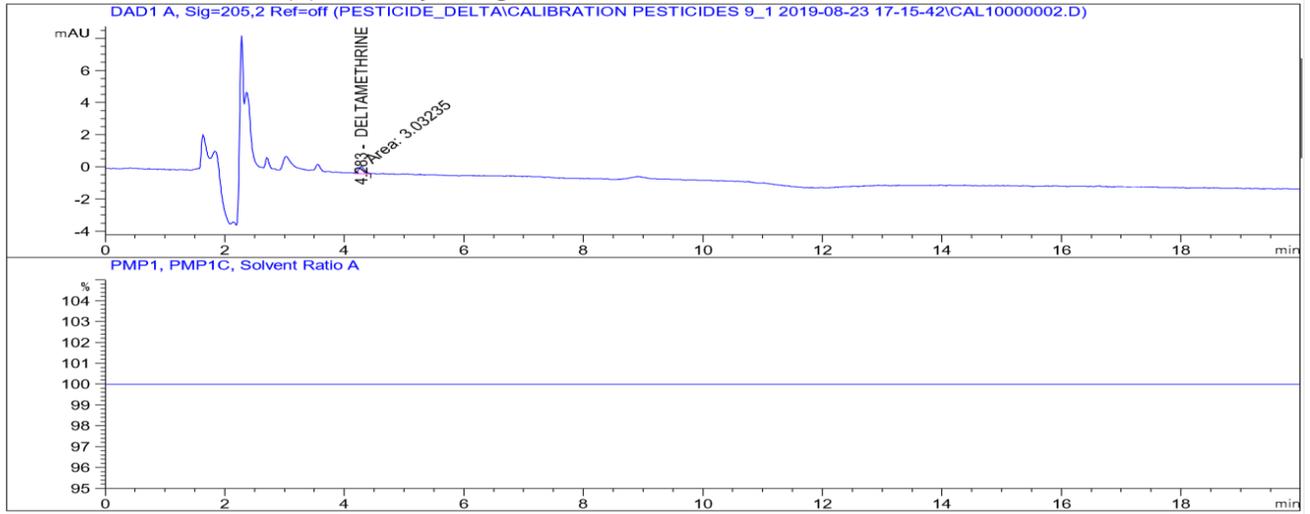
```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line :   3
Acq. Instrument : AGILENT 1260                          Location  : Vial 2
Injection Date  : 8/23/2019 6:04:07 PM                 Inj       :   1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl

Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-
                15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1

Sample Info    : DELTAMETHRINE 0,05 PPM
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	-	-	-	-		DICOFOL
3.994	-	-	-	-		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.283	MM	3.03235	2.23983e-2	6.79196e-2		DELTAMETHRINE

Totals : 6.79196e-2

Figure 20 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 0,05 ppm

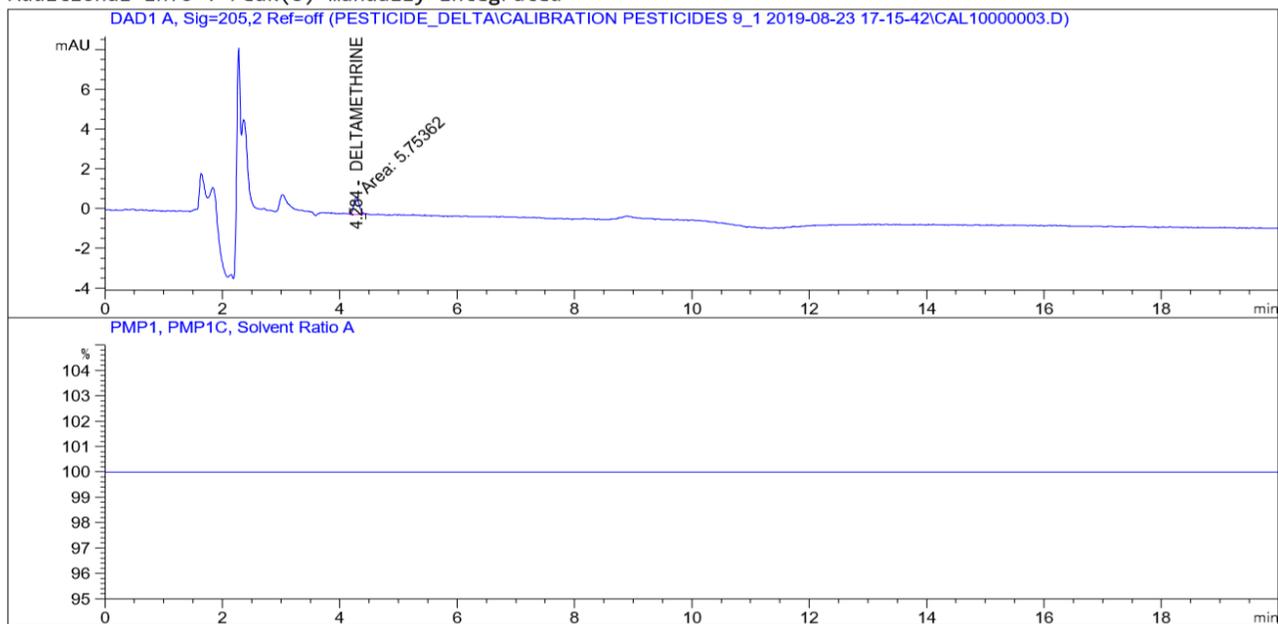
L'injection du standard de Dicofol fait apparait un pic au temps de rétention 4,2 min

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line :    4
Acq. Instrument : AGILENT 1260                         Location  : Vial 3
Injection Date  : 8/23/2019 6:27:35 PM                 Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1

Sample Info    : DELTAMETHRINE 0,1 PPM
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	-	-	-	-		DICOFOL
3.994	-	-	-	-		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.284	MM	5.75362	2.08308e-2	1.19853e-1		DELTAMETHRINE

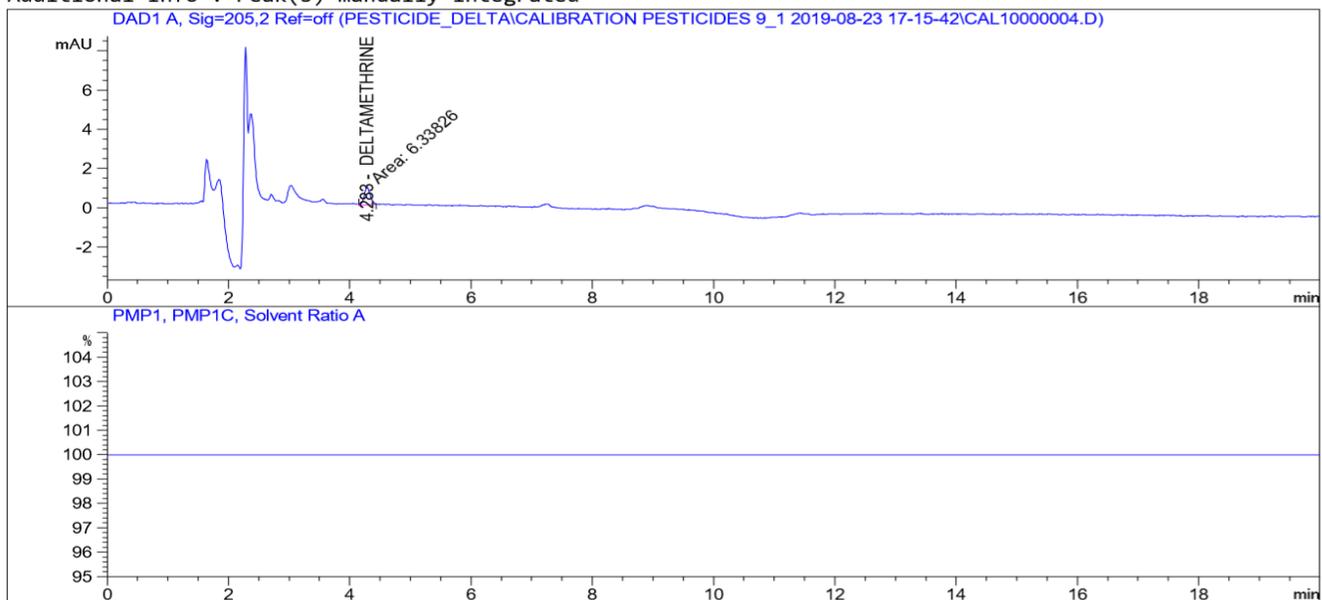
Totals : 1.19853e-1

Figure 21 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 0,1 ppm

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line :    5
Acq. Instrument : AGILENT 1260                          Location  : Vial 4
Injection Date  : 8/23/2019 6:51:06 PM                 Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1
Sample Info    : DELTAMETHRINE 0.2 PPM
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
 Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
 Multiplier : 1.0000
 Dilution : 1.0000
 Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	-	-	-	-	-	DICOFOL
3.994	-	-	-	-	-	LAMBDA CYHALOTHRINE
4.283	MM	6.33826	2.06697e-2	1.31010e-1	-	DELTAMETHRINE

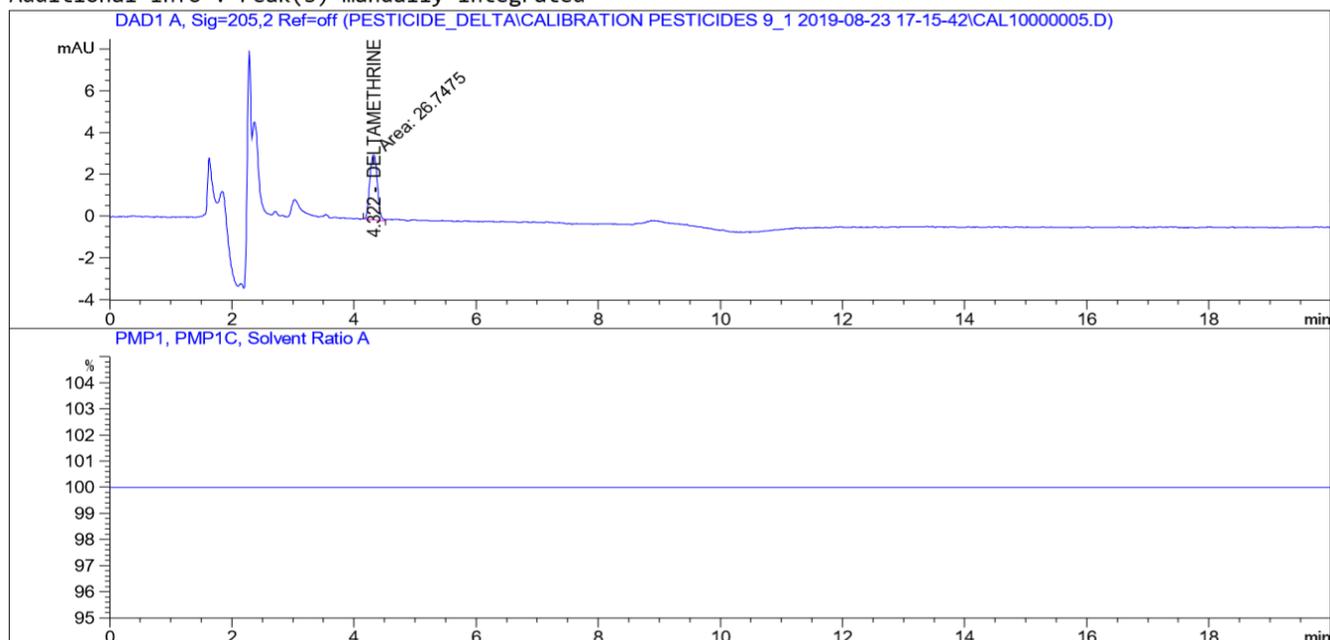
Totals : 1.31010e-1

Figure 22 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 0,2 ppm

```

=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line :    6
Acq. Instrument : AGILENT 1260                           Location  : Vial 5
Injection Date  : 8/23/2019 7:14:34 PM                   Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method    : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed   : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed   : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info    : Pesticides 9/1
Sample Info    : DELTAMETHRINE 0,5 PPM
  
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

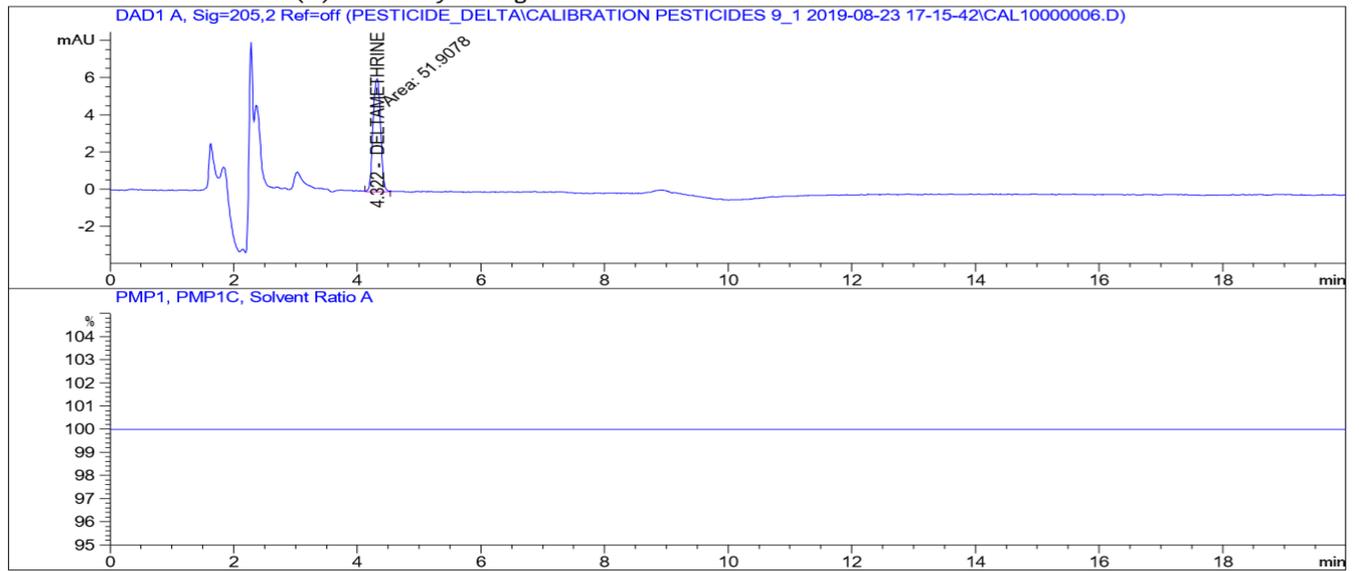
RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	-	-	-	-	-	DICOFOL
3.994	-	-	-	-	-	LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322	MM	26.74746	1.94599e-2	5.20502e-1	-	DELTAMETHRINE

Totals : 5.20502e-1

Figure 23 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 0,5 ppm

```
=====
Acq. Operator   : SYSTEM                               Seq. Line :    7
Acq. Instrument : AGILENT 1260                         Location  : Vial 6
Injection Date  : 8/23/2019 7:38:05 PM                 Inj       :    1
                                                    Inj Volume: 10.000 µl
Acq. Method     : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M
Last changed    : 8/23/2019 5:15:42 PM by SYSTEM
Analysis Method : C:\CHEM32\1\DATA\PESTICIDE_DELTA\CALIBRATION PESTICIDES 9_1 2019-08-23 17-15-42\PESTICIDES PM ACN9_EAU1.M (Sequence Method)
Last changed    : 8/26/2019 4:19:35 PM by SYSTEM
Method Info     : Pesticides 9/1
Sample Info     : DELTAMETHRINE 1 PPM
```

Additional Info : Peak(s) manually integrated



Sorted By : Signal
Calib. Data Modified : 8/25/2019 3:35:30 PM
Multiplier : 1.0000
Dilution : 1.0000
Do not use Multiplier & Dilution Factor with ISTDs

Signal 1: DAD1 A, Sig=205,2 Ref=off

RetTime [min]	Type	Area [mAU*s]	Amt/Area	Amount [ng/ul]	Grp	Name
3.706	-	-	-	-		DICOFOL
3.994	-	-	-	-		LAMBDA CYHALOTHRINE
4.322	MM	51.90783	1.92777e-2	1.00067		DELTAMETHRINE

Totals : 1.00067

Figure 24 : Chromatogramme du standard Deltamethrine 1 ppm

Nous remarquons une proportionnalité entre la surface des pics et la concentration, mais le temps de rétention de Deltamethrine reste inchangé (Tr = 4,2 min)

2. Droites de calibration des trois molécules

Tableau 2 : données de calibration entre concentrations et surfaces des trois pesticides

Calibration Table										
#	RT	Signal	Compound	Lvl	Amt[ng/ul]	Area	Rsp.Factor	Ref	ISTD	#
1	3.706	DAD1 A	DICOFOL	5	0.050	2.283	2.1901e-2	No	No	
				4	0.100	4.985	2.0061e-2			
				3	0.200	10.830	1.8467e-2			
				2	0.500	24.164	2.0692e-2			
				1	1.000	46.473	2.1518e-2			
2	3.994	DAD1 A	LAMBDA CYHALOTI	5	0.050	3.419	1.4624e-2	No	No	
				4	0.100	7.191	1.3907e-2			
				3	0.200	13.729	1.4568e-2			
				2	0.500	32.290	1.5485e-2			
				1	1.000	67.301	1.4859e-2			
3	4.322	DAD1 A	DELTA METHRINE	5	0.050	3.032	1.6489e-2	No	No	
				4	0.100	5.754	1.7380e-2			
				3	0.200	6.338	3.1554e-2			
				2	0.500	26.748	1.8693e-2			
				1	1.000	51.908	1.9265e-2			

Ce tableau nous montre une nette augmentation de la surface en fonction de la concentration moléculaire.

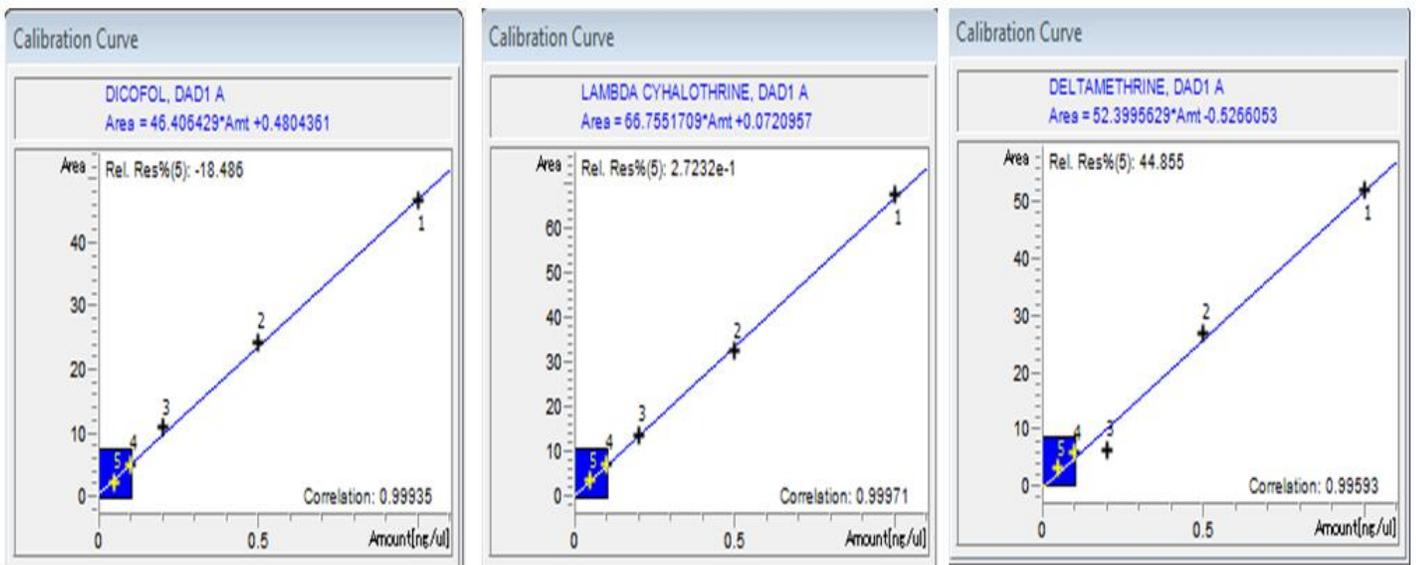


Figure 25 : Droites de calibration des trois pesticides

Nous observons une corrélation supérieure à 0,99 pour les trois pesticides.

3. Taux de recouvrement

Tableau 3 : Taux de recouvrement du Dicofol en fonction des différentes concentrations

Echantillon	Concentrations	Concentrations	Taux de recouvrement en %
-------------	----------------	----------------	---------------------------

	injectées en ppm	lues en ppm	
1er Injection Standard Dicofol	0,05	0,038843	77,686
2e Injection Standard Dicofol	0,1	0,097061	97,061
3e Injection Standard Dicofol	0,2	0,223026	111,513
4e Injection Standard Dicofol	0,5	0,510997	102,1994
5e Injection Standard Dicofol	1	0,991072	99,1072
Moyenne			97,51332

Nous avons obtenu une légère diminution entre la concentration 0,05 injectée et celle lue.

Tableau 4 : Taux de recouvrement de Lambda Cyhalothrine en fonction des différentes concentrations

Echantillons	Concentrations injectées en ppm	Concentrations lues en ppm	Taux de recouvrement en %
1er Injection Standard Lambda Cyhalothrine	0,05	0,050139	100,278
2e Injection Standard Lambda Cyhalothrine	0,1	0,106635	106,635
3e Injection Standard Lambda Cyhalothrine	0,2	0,204581	102,2905
4e Injection Standard Lambda Cyhalothrine	0,5	0,482624	96,5248
5e Injection Standard Lambda Cyhalothrine	1	1,007100	100,71
Moyenne			101,28766

Nous avons obtenu une nette concordance entre les concentrations théoriques et les concentrations réelles du Lambda Cyhalothrine.

Tableau 5 : Taux de recouvrement de Deltamethrine en fonction des différentes concentrations

Echantillons	Concentrations injectées en ppm	Concentrations lues en ppm	Taux de recouvrement en %
1er Injection Standard Deltamethrine	0,05	0,0679196	135,8392
2e Injection Standard Deltamethrine	0,1	0,1198530	119,853
3e Injection Standard Deltamethrine	0,2	0,1310100	65,505
4e Injection Standard Deltamethrine	0,5	0,5205020	104,1004
5e Injection Standard Deltamethrine	1	1,0006700	100,067
Moyenne			105,07292

Nous avons obtenu une augmentation entre la concentration 0,05 injectée de Deltamethrine et celle lue et une diminution entre la concentration 0,2 injectée et celle lue par l'appareille

II. Deuxième partie : Solution mixte des trois pesticides

Tableau 6 : Présentation des surfaces des concentrations 0,01 ; 0,02 et 0,05ppm du mixte

Solutions standard des pesticides	Surface	Moyenne	Ecart type	CV
-----------------------------------	---------	---------	------------	----

	Surface			
Stand_Dicofol 0,01ppm/inj1_1	0,72			
Stand_Dicofol 0,01ppm/inj1_2	1,00			
Stand_Dicofol 0,01ppm/inj1_3	1,04			
Stand_Dicofol 0,01ppm/inj1_4	0,94	0,925	0,1235921	0,133613
Stand_Deltamethrine 0,01ppm/inj1_1	0,85			
Stand_Deltamethrine 0,01ppm/inj1_2	0,54			
Stand_Deltamethrine 0,01ppm/inj1_3	0,62			
Stand_Deltamethrine 0,01ppm/inj1_4	0,62	0,6575	0,1158393	0,138196
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,01ppm/inj1_1	0,8			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,01ppm/inj1_2	0,55			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,01ppm/inj1_3	0,76			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,01ppm/inj1_4	0,67	0,695	0,0960469	0,176181
Stand_Dicofol 0,02ppm/inj1_1	1,45			
Stand_Dicofol 0,02ppm/inj1_2	1,47			
Stand_Dicofol 0,02ppm/inj1_3	1,29			
Stand_Dicofol 0,02ppm/inj1_4	1,05	1,315	0,1681517	0,127872
Stand_Deltamethrine 0,02ppm/inj1_1	1,02			
Stand_Deltamethrine 0,02ppm/inj1_2	1,3			
Stand_Deltamethrine 0,02ppm/inj1_3	1,4			
Stand_Deltamethrine 0,02ppm/inj1_4	1,06	1,195	0,1596089	0,133564
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,02ppm/inj1_1	1,43			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,02ppm/inj1_2	1,61			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,02ppm/inj1_3	1,45			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,02ppm/inj1_4	1,27	1,44	0,1204159	0,083622
Stand_Dicofol 0,05ppm/inj1_1	2,8			
Stand_Dicofol 0,05ppm/inj1_2	2,92			
Stand_Dicofol 0,05ppm/inj1_3	2,81			
Stand_Dicofol 0,05ppm/inj1_4	2,67	2,8	0,0886002	0,0316429
Stand_Deltamethrine 0,05ppm/inj1_1	2,84			
Stand_Deltamethrine 0,05ppm/inj1_2	2,7			
Stand_Deltamethrine 0,05ppm/inj1_3	2,75			
Stand_Deltamethrine 0,05ppm/inj1_4	2,93	2,805	0,087892	0,031334
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,05ppm/inj1_1	3,32			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,05ppm/inj1_2	3,37			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,05ppm/inj1_3	3,11			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,05ppm/inj1_4	3,13	3,2325	0,1140997	0,035297

Tableau 7 : Présentation des surfaces des concentrations 0,1et 0,2 ppm de la solution mixte

Solutions standard des pesticides	Surface	Moyenne Surface	Ecart type	CV
--	----------------	------------------------	-------------------	-----------

Stand_Dicofol 0,1ppm/inj1_1	5,26			
Stand_Dicofol 0,1ppm/inj1_2	5,13			
Stand_Dicofol 0,1ppm/inj1_3	5,15			
Stand_Dicofol 0,1ppm/inj1_4	5,29	5,2075	0,0686932	0,013022
Stand_Deltamethrine 0,1ppm/inj1_1	5,7			
Stand_Deltamethrine 0,1ppm/inj1_2	5,6			
Stand_Deltamethrine 0,1ppm/inj1_3	5,52			
Stand_Deltamethrine 0,1ppm/inj1_4	5,53	5,5875	0,071894	0,012866
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,1ppm/inj1_1	6,63			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,1ppm/inj1_2	6,48			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,1ppm/inj1_3	6,54			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,1ppm/inj1_4	6,43	6,52	0,0744983	0,011426
Stand_Dicofol 0,2ppm/inj1_1	9,45			
Stand_Dicofol 0,2ppm/inj1_2	10,04			
Stand_Dicofol 0,2ppm/inj1_3	9,44			
Stand_Dicofol 0,2ppm/inj1_4	9,23	9,54	0,3017449	0,031629
Stand_Deltamethrine 0,2ppm/inj1_1	10,56			
Stand_Deltamethrine 0,2ppm/inj1_2	10,16			
Stand_Deltamethrine 0,2ppm/inj1_3	10,11			
Stand_Deltamethrine 0,2ppm/inj1_4	10,02	10,2125	0,2068061	0,020250
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,2ppm/inj1_1	13,08			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,2ppm/inj1_2	12,98			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,2ppm/inj1_3	12,9			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,2ppm/inj1_4	12,9	12,965	0,0739932	0,005707

Tableau 8 : Présentation des surfaces des concentrations 0,5 et 1 ppm de la solution mixte

Solutions standard des pesticides	Surface	Moyenne Surface	Ecart type	CV
Stand_Dicofol 0,5ppm/inj1_1	23,53			

Stand_Dicofol 0,5ppm/inj1_2	23,37			
Stand_Dicofol 0,5ppm/inj1_3	23,21			
Stand_Dicofol 0,5ppm/inj1_4	23,03	23,285	0,1856744	0,7973994
Stand_Deltamethrine 0,5ppm/inj1_1	25,62			
Stand_Deltamethrine 0,5ppm/inj1_2	25,68			
Stand_Deltamethrine 0,5ppm/inj1_3	25,65			
Stand_Deltamethrine 0,5ppm/inj1_4	25,44	25,5975	0,0933742	0,2178914
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,5ppm/inj1_1	32,23			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,5ppm/inj1_2	32,25			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,5ppm/inj1_3	32,2			
Stand_Lambda Cyhalothrine 0,5ppm/inj1_4	32,07	32,1875	0,0701338	0,3647788
Stand_Dicofol 1ppm/inj1_1	45,08			
Stand_Dicofol 1ppm/inj1_2	45,12			
Stand_Dicofol 1ppm/inj1_3	45,07			
Stand_Dicofol 1ppm/inj1_4	44,92	45,0475	0,0759523	0,1686049
Stand_Deltamethrine 1ppm/inj1_1	52,95			
Stand_Deltamethrine 1ppm/inj1_2	53,73			
Stand_Deltamethrine 1ppm/inj1_3	53,63			
Stand_Deltamethrine 1ppm/inj1_4	53,38	53,4225	0,3011125	0,5095294
Stand_Lambda Cyhalothrine 1ppm/inj1_1	63,95			
Stand_Lambda Cyhalothrine 1ppm/inj1_2	64,93			
Stand_Lambda Cyhalothrine 1ppm/inj1_3	64,17			
Stand_Lambda Cyhalothrine 1ppm/inj1_4	64,05	64,2750	0,3861023	0,5636436

Ào Ce tableau ainsi que les tableaux 6 et 7 nous donne une relation de proportionnalité entre les surfaces obtenues et les concentrations utilisés

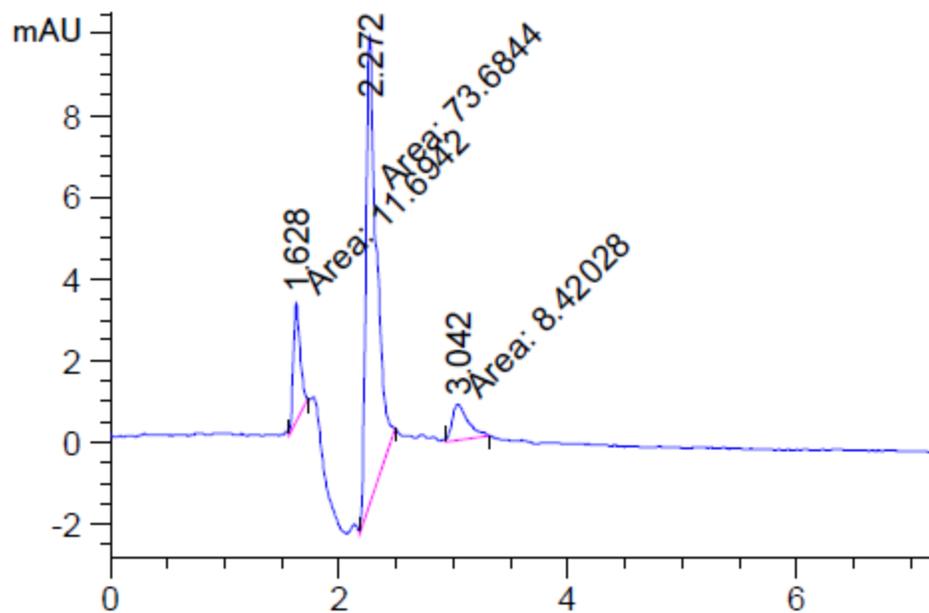
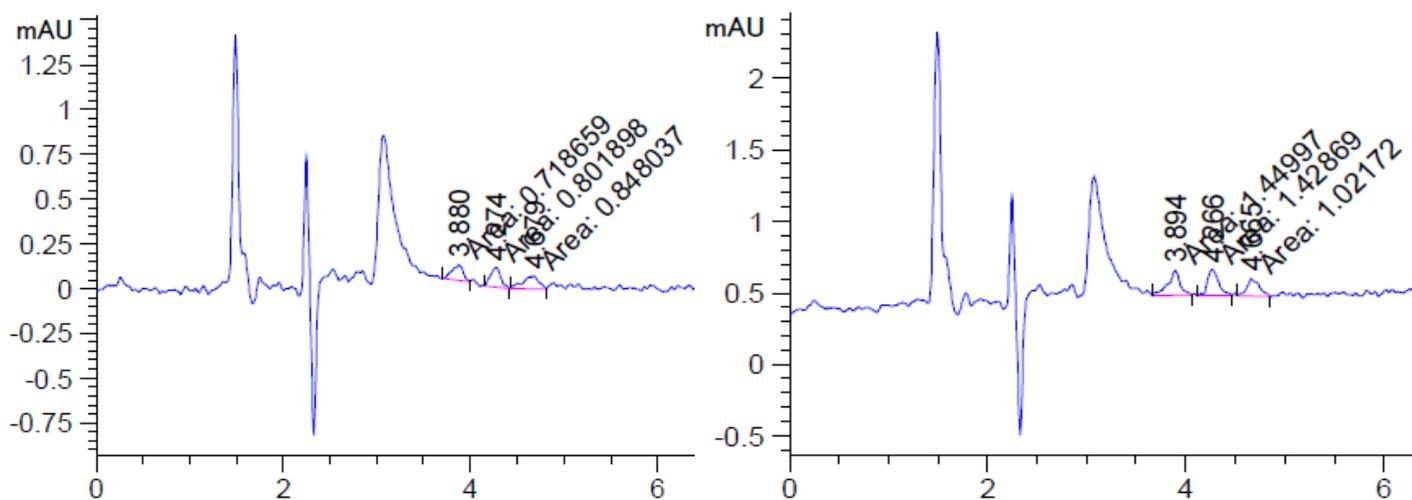


Figure 26 : Chromatogramme du blanc de l'analyse de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)

Nous observons une ligne constante après un dernier pic au temps de rétention 3,042 min



MIX STD_DICO_DELTA_LAMBDA 0,01 PPM MIX STD_DICO_DELTA_LAMBDA 0,02 PPM

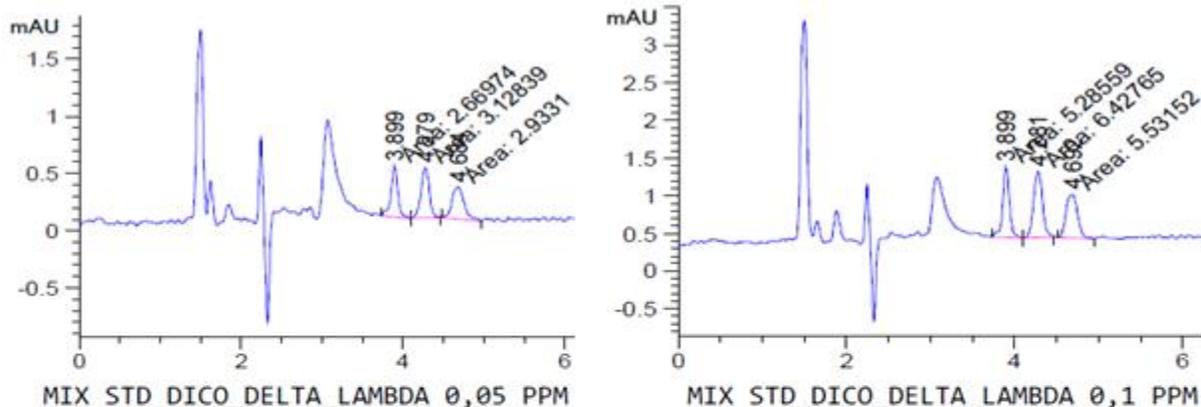
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.880	MM	0.1410	7.18659e-1	8.49534e-2	30.3412	1	3.894	MM	0.1380	1.44997	1.75138e-1	37.1750
2	4.274	MM	0.1253	8.01898e-1	1.06680e-1	33.8554	2	4.266	MM	0.1300	1.42869	1.83234e-1	36.6296
3	4.679	MM	0.1999	8.48037e-1	7.06950e-2	35.8034	3	4.665	MM	0.1460	1.02172	1.16621e-1	26.1954

Totals : 2.36859 2.62328e-1

Totals : 3.90038 4.74993e-1

Figure 27 : Chromatogrammes des concentrations 0,01 et 0,02 ppm de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)

Nous observons trois pics bien lisibles sur les deux chromatogrammes



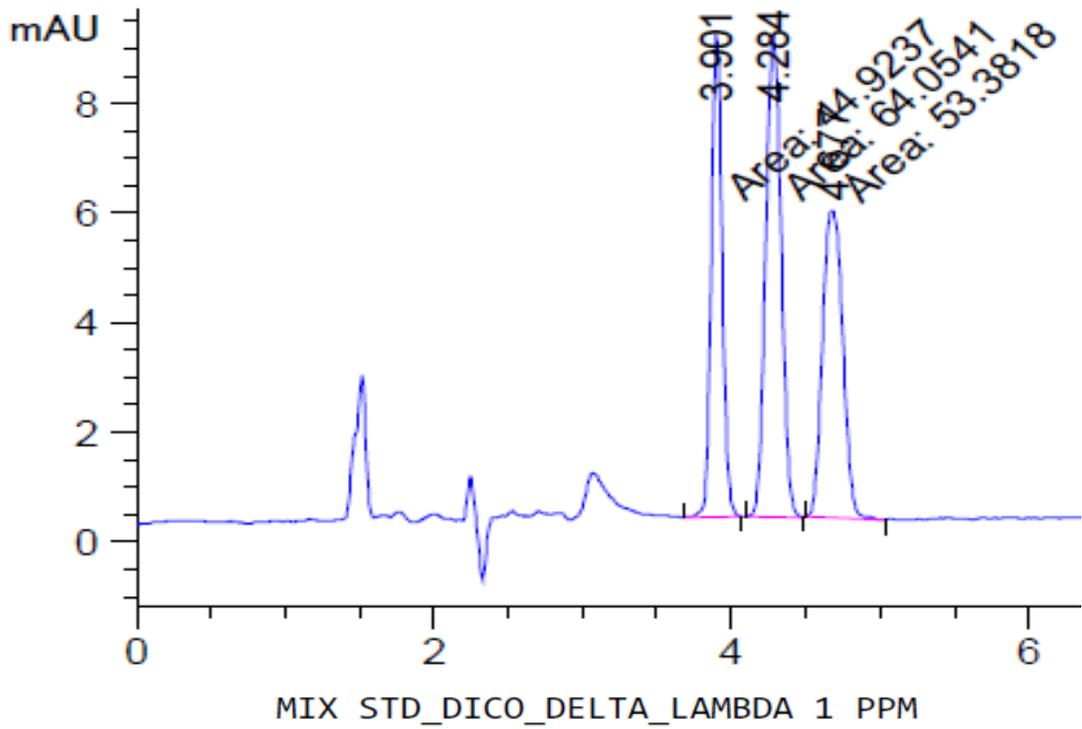
Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.899	MM	0.0996	2.66974	4.46635e-1	30.5770
2	4.279	MM	0.1190	3.12839	4.37970e-1	35.8299
3	4.684	MM	0.1747	2.93310	2.79758e-1	33.5932

Totals : 8.73123 1.16436

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.899	MM	0.0936	5.28559	9.41280e-1	30.6504
2	4.281	MM	0.1225	6.42765	8.74683e-1	37.2731
3	4.692	MM	0.1607	5.53152	5.73626e-1	32.0765

Totals : 17.24477 2.38959

Figure 29 : Chromatogrammes des concentrations 0,2 et 0,5 ppm de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)



Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.901	MM	0.0850	44.92373	8.81111	27.6693
2	4.284	MM	0.1213	64.05406	8.79963	39.4520

Figure 30 : Chromatogrammes de la concentration de 1 ppm de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)

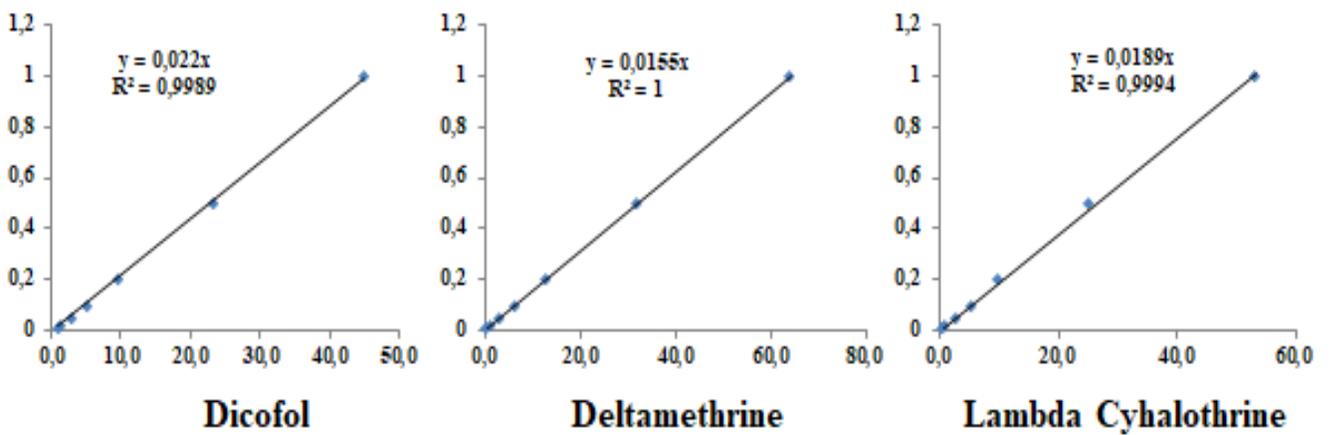


Figure 31 : Droites de calibration de la solution mixte à différentes concentrations

Le coefficient de corrélation (R^2) de chaque molécule de la solution mixte est supérieur à 0,99

III. Troisième partie : Analyse de l'eau dopée à la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)

Tableau 9 : Valeurs analytiques de l'échantillon d'eau dopée à la solution mixte à la concentration de 0,01 ; 0,02 et 0,05ppm

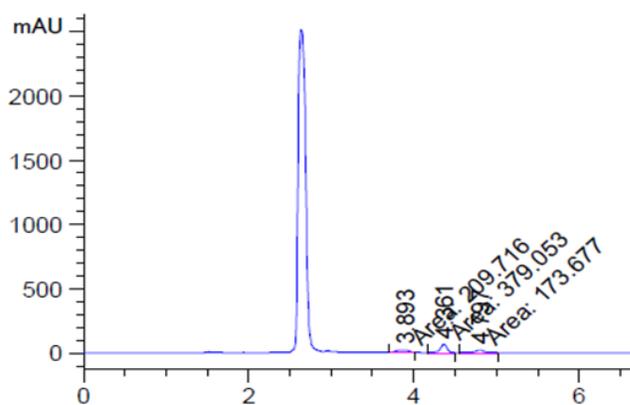
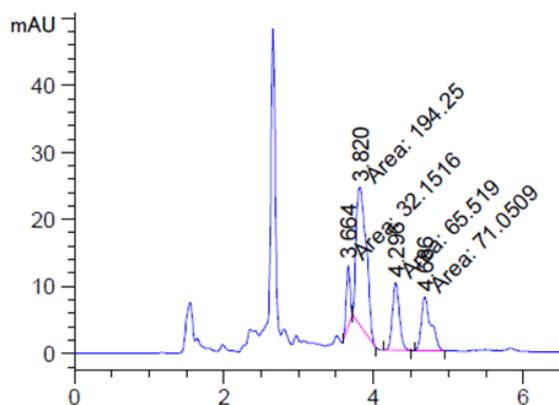
Solution Mixte Echantillon	Surface	Moyenne Surface	Ecart Type	CV
Mix_Echantillon_Dicofol 0,01ppm/inj1_1	194,25			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,01ppm/inj1_2	194,63			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,01ppm/inj1_3	193,13			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,01ppm/inj1_4	194,26	194,0675	0,5625111	0,0028985
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,01ppm/inj1_1	71,05			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,01ppm/inj1_2	70,69			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,01ppm/inj1_3	70,41			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,01ppm/inj1_4	71,46	70,9025	0,3937877	0,005553
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,01ppm/inj1_1	65,52			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,01ppm/inj1_2	66,73			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,01ppm/inj1_3	65,5			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,01ppm/inj1_4	67,17	66,23	0,7366478	0,011122
Mix_Echantillon_Dicofol 0,02ppm/inj1_1	209,72			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,02ppm/inj1_2	209,75			

Mix_Echantillon_Dicofol 0,02ppm/inj1_3	211,15			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,02ppm/inj1_4	210,48	210,275	0,5897669	0,0028047
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,02ppm/inj1_1	78,25			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,02ppm/inj1_2	79,12			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,02ppm/inj1_3	84,66			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,02ppm/inj1_4	76,58	79,6525	3,0317435	0,038062
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,02ppm/inj1_1	153,12			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,02ppm/inj1_2	152,77			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,02ppm/inj1_3	152,53			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,02ppm/inj1_4	150,42	152,21	1,0545378	0,0069282
Mix_Echantillon_Dicofol 0,05ppm/inj1_1	387,9			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,05ppm/inj1_2	382,8			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,05ppm/inj1_3	382,52			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,05ppm/inj1_4	391,95	386,2925	3,9057866	0,010111
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,05ppm/inj1_1	173,68			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,05ppm/inj1_2	165,32			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,05ppm/inj1_3	170,93			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,05ppm/inj1_4	169,58	169,8775	3,0177009	0,017763
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,05ppm/inj1_1	182,26			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,05ppm/inj1_2	184,13			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,05ppm/inj1_3	186,25			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,05ppm/inj1_4	182,35	183,7475	1,6259209	0,008848

Tableau 10 : Valeurs analytiques de l'échantillon d'eau dopée à la solution mixte à la concentration de 0,1 et 0,2 ppm

Solution Mixte Echantillon	Surface	Moyenne Surface	Ecart Type	CV
Mix_Echantillon_Dicofol 0,1ppm/inj1_1	822,66			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,1ppm/inj1_2	825,48			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,1ppm/inj1_3	828,75			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,1ppm/inj1_4	839,85	829,185	6,5236895	0,0078675
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,1ppm/inj1_1	261,99			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,1ppm/inj1_2	264,11			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,1ppm/inj1_3	269,98			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,1ppm/inj1_4	264,52	265,15	2,9492796	0,011123
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,1ppm/inj1_1	379,02			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,1ppm/inj1_2	377,67			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,1ppm/inj1_3	367,68			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,1ppm/inj1_4	381,15	376,38	5,1738912	0,013746
Mix_Echantillon_Dicofol 0,2ppm/inj1_1	1219,58			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,2ppm/inj1_2	1237,3			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,2ppm/inj1_3	1222,5			
Mix_Echantillon_Dicofol 0,2ppm/inj1_4	1216,9	1224,07	7,8909252	0,0064464

Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,2ppm/inj1_1	484,9			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,2ppm/inj1_2	474,25			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,2ppm/inj1_3	478,41			
Mix_Echantillon_Deltamethrine 0,2ppm/inj1_4	466,54	476,025	6,6627641	0,013996
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,2ppm/inj1_1	477,35			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,2ppm/inj1_2	475,42			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,2ppm/inj1_3	469,85			
Mix_Echantillon_Lambda Cyhalothrine 0,2ppm/inj1_4	479,42	475,51	3,5608075	0,0074884

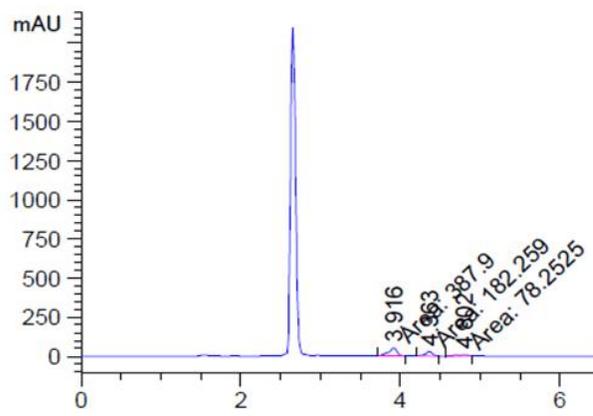


MIX_ECHANTILLON DICO_DELTA_LAMBDA 0,01 PPM

MIX_ECHANTILLON DICO_DELTA_LAMBDA 0,02 PPM

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %	Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.664	MM	0.0590	32.15159	9.08583	8.8579	1	3.893	MM	0.1800	209.71606	19.41380	27.5057
2	3.820	MM	0.1568	194.25011	20.64499	53.5166	2	4.361	MM	0.0956	379.05276	66.09353	49.7154
3	4.296	MM	0.1090	65.51901	10.01864	18.0507	3	4.797	MM	0.1419	173.67712	20.39754	22.7789
4	4.686	MM	0.1486	71.05087	7.97046	19.5748							
Totals :				362.97157	47.71992		Totals :				762.44595	105.90487	

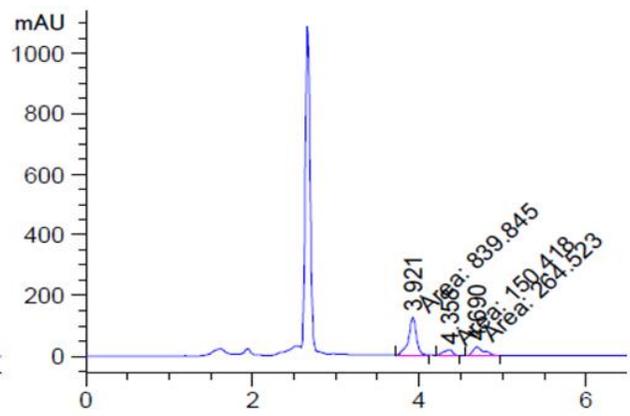
Figure 32 : Chromatogrammes des concentrations 0,01 et 0,02 ppm de l'échantillon d'eau dopée de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)



MIX_ECHANTILLON DICO_DELTA_LAMBDA 0,05 PPM

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.916	MM	0.1253	387.89960	51.61012	59.8231
2	4.363	MM	0.1049	182.25902	28.97120	28.1086
3	4.802	MM	0.1737	78.25247	7.50950	12.0683

Totals : 648.41109 88.09082

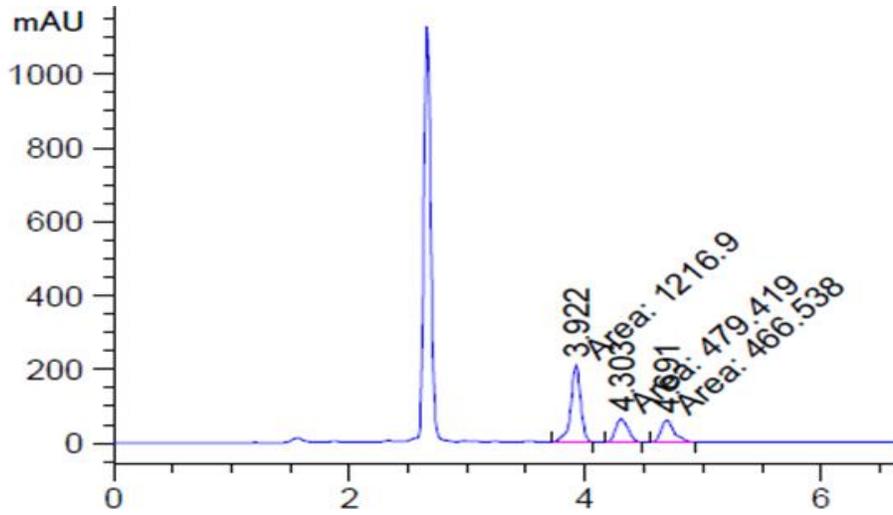


MIX_ECHANTILLON DICO_DELTA_LAMBDA 0,1 PPM

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.921	MM	0.1112	839.84485	125.88959	66.9313
2	4.358	MM	0.1320	150.41782	18.99121	11.9875
3	4.690	MM	0.1545	264.52328	28.54388	21.0811

Totals : 1254.78595 173.42469

Figure 33 : *Chromatogrammes des concentrations 0,05 et 0,1 ppm de l'échantillon d'eau dopée de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)*



MIX_ECHANTILLON DICO_DELTA_LAMBDA 0,2 PPM

Peak #	RetTime [min]	Type	Width [min]	Area [mAU*s]	Height [mAU]	Area %
1	3.922	MM	0.0971	1216.89771	208.95113	56.2635
2	4.303	MM	0.1249	479.41876	63.99131	22.1660
3	4.691	MM	0.1287	466.53790	60.43523	21.5705

Totals : 2162.85437 333.37766

Figure 34 : Chromatogrammes de la concentration de 0,2 ppm de l'échantillon d'eau dopée de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine)

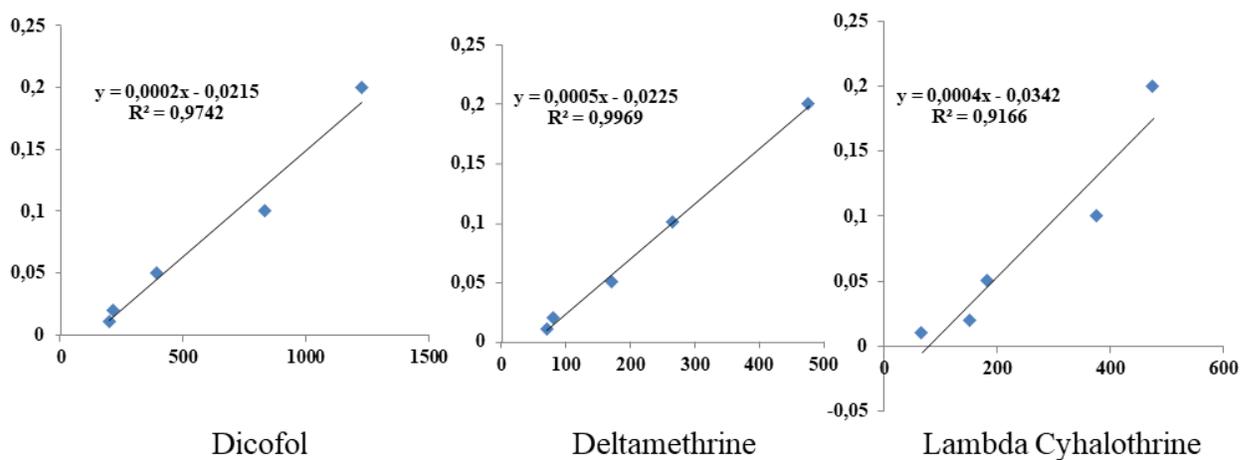


Figure 35 : Droites de calibration de l'échantillon d'eau dopée de la solution mixte (Dicofol, Deltamethrine et Lambda Cyhalothrine) à différentes concentrations

COMMENTAIRES ET DISCUSSIONS

COMMENTAIRES ET DISCUSSIONS

1. METHODE D'ANALYSE

Les échantillons ont été analysés par un chromatographe liquide à haute performance (Agilent Technologies 1260 Infini) Il est muni d'une pompe quaternaire, d'une colonne C18 (4,6*250, 5 Um Eclipse XDB) et couplé à un système de détection à barrette de diode (DAD). Cet ensemble est piloté par un ordinateur muni de logiciels d'exploitation et d'acquisition des données. Cette technique est prouvée, employée pour séparer les constituants dans un mélange complexe. Le système d'introduction des échantillons est constitué par une boucle qui est rempli avec l'échantillon à l'aide d'une seringue. La colonne a permis la séparation des molécules et l'élution par un mélange binaire composé d'acetonitrile et d'eau à 90% et 10% respectivement avec un débit de 1 mL/min avec un temps d'analyse de 15min.

L'identification des pesticides a été faite par comparaison des temps de rétention obtenus en analysant une solution des standards mixte de travail aux temps de rétention obtenu par l'analyse individuels des molécules.

Afin de confirmer la justesse et la répétabilité de la méthode, nous avons préparé des échantillons d'eau dopée à différentes concentrations. Ces échantillons ont été extraits selon le protocole décrit ci-dessus et analysés. Les taux de recouvrement ont été déterminés pour chaque pesticide. Les résultats apparaissent sous forme de diagramme appelé chromatogramme.

Sur un chromatogramme, une molécule est caractérisée par son temps de rétention (T_R), qui représente le temps écoulé entre l'instant de l'injection de la solution et l'apparition d'un représentatif.

2. STANDARDS ET ECHANTILLONS

L'organisation mondiale de la santé (OMS) fixe les normes d'acceptabilités des pesticides dans l'eau à 0,1 $\mu\text{g/l}$ de substance individuelle et à 0,5 $\mu\text{g/l}$ la somme pour les substances actives de pesticides, ainsi que les métabolites et produits de dégradation. Au niveau de l'Union Européen, la limite maximale de résidus de pesticide autorisée pour l'eau destinée à la consommation humaine est de 0,1 $\mu\text{g/L}$ pour chaque pesticide et de 0,5 $\mu\text{g/L}$ pour le total des pesticides à l'exception de l'aldrine, de la dieldrine, de l'heptachlor et del'heptachlor époxyde pour lesquels la concentration maximale est de 0,03 $\mu\text{g/L}$ [71].

En considérant ces limites fixées, nous avons injecté séparément des standards des trois pesticides à des concentrations de 0,01 ppm ; 0,02 ppm ; 0,05 ppm ; 0,1 ppm ; 0,2 ppm ; 0,5 ppm et 1 ppm des trois pesticides (Dicofol, Lambda-cyhalothrine et delthametrine).

Ces injections individuelles ont fait suite à une série d'injection de mixte des trois pesticides à des concentrations de 0,01 ppm ; 0,02 ppm ; 0,05 ppm ; 0,1 ppm et 0,2 ppm.

En dernière position, nous avons analysés des échantillons d'eau dopée avec les différentes mixtes standards.

3. DONNEES OBTENUES APRES ANALYSE

➤ **Le taux de recouvrement entre les concentrations injectées et celles lues**

Dans notre étude, les taux de recouvrement obtenu sont 97,51% pour Dicofol, 101,29% pour Lambda cyhalothrine et 105,07% pour Deltamethrine, Ces valeurs sont similaires à ceux de l'étude réalisée par Lilly Asanuma et *al.* qui ont obtenu 88% pour Dicofol, 94% pour Lambda cyhalothrine et 112% pour Deltamethrine avec des concentrations de 1 ppm [72], les résultats obtenus par ces deux études se situent dans l'intervalle 70-120% qui correspond au norme fixée par la Commission Européenne [73]. Par ailleurs, dans notre étude nous avons enregistré des taux de recouvrement de 135,84% avec 0,05 ppm de Deltamethrine et 65,5% avec 0,2 ppm de Deltamethrine, ces discordances pourraient être liées aux conditions opératoires.

➤ **Identification des molécules**

Dans notre étude, l'ordre d'apparition des trois pesticides sur les différents chromatogrammes est la suivante : Dicofol (**3,706 min**) suivi de Lambda-cyhalothrine (**3,994min**) et Deltamethrine (**4,322 min**) en dernière position. Cet ordre d'apparition est respecté également dans d'autres études, celle réalisée par Amadou DIOP et *al.* en 2013 au Sénégal avec 17,64 min pour Dicofol ; 25,28 min pour Lambda cyhalothrine et 28,96 min pour Deltamethrine [74], ainsi que celle réalisée par Abou TOGOLA et *al.* au Nigeria en 2018 qui ont obtenu 7,14 min pour Lambda-cyhalothrine et 8,51 min pour Deltamethrine [75]. Toute fois nous remarquons que les temps de rétention de notre étude sont différents de ceux de l'étude d'Amadou DIOP et *al.* qui sont tous également différents de ceux d'Abou TOGOLA et *al.* Ces écarts pourraient s'expliquer soit par la différence de nos protocoles d'analyses, soit par la différence de nos éluant : acetonitrile/eau

[90:10] pour notre étude, contre méthanol/eau [60:40] dans l'étude faite par DIOP et *al.* et méthanol/eau [90:10] dans celle de TOGOLA et *al.* soit par la différences de nos appareils : CLHP-DAD utilisé dans notre étude tandis que l'analyse d'Amadou DIOP a été réalisée avec le CPG-MS et Abou TOGOLA et *al.* ont utilisé le CLHP (Agilent Technologies, Santa Clara, CA, USA).

Nos résultats sont aussi différents de ceux d'autres études :

- Jérôme BEAUMONT et François LESTREMAU ont obtenu au cours de leur analyse 20,59 min pour temps de rétention du Dicofol [76], l'écart entre le résultat de notre étude par rapport à celle-ci peut s'expliquer soit par la différence de nos matrices (eau contre muscle de poissons), soit par la différence de nos appareils utilisés (CLHP-DAD contre CG-SM en ionisation par impact électronique).
- Ikram Jaabiri et *al.* ont obtenu un pic à 4,8 min pour temps de rétention de Deltamethrine [77], la différence de notre résultat comparativement au résultat cette analyse peut s'expliquer soit par la différence de nos éluant (acetonitrile-eau contre hexane-ethanol et methanol-eau) soit par la différence de nos matrices (eau contre huile d'olive).

➤ Coefficient de corrélation des différentes molécules

Dans notre étude, les coefficients de corrélation (R^2) obtenus avec l'analyse des standards sont : 0,9993 pour Dicofol ; 0,9997 pour Lambda cyhalothrine et 0,9959 pour Deltamethrine, avec les mixtesstandards : 0,9989 pour Dicofol ; 0,9994 pour Lambda cyhalothrine et 1 pour Deltamethrine, avec les échantillons d'eaux dopées nous avons obtenus : 0,9742 pour Dicofol ; 0,9166 pour Lambda cyhalothrine et 0,9969 pour Deltamethrine. Ainsi, une bonne linéarité de la méthode CLHP-DAD a été obtenue pour toutes les matières actives dans les intervalles de mesure considérés. Ces résultats sont confirmés par l'étude réalisée par Amadou DIOP et *al.* qui ont obtenu des coefficients de corrélations situés entre 0,981 et 1 en utilisant des concentrations comprises entre 1-100 ppb.

Comme toute étude scientifique nous avons été confrontés à des difficultés pouvant impacter nos résultats, qui sont entre autres :

- Manque de petits matériels (ré-utilisation après rinçage et séchage)
- L'agitateur mécanique était en mauvais état (nous avons agité les ampoules manuellement après celle de la machine)

- Nous avons remplacé la laine de verre par du papier filtre
- Le rotavapor utilisé pour l'extraction à sec était à plus de 100 mètres de notre salle d'analyse et l'atteindre exposait nos échantillons à l'air libre
- Etc.

CONCLUSION
ET
RECOMMANDATIONS

CONCLUSION

Les pesticides ayant des propriétés physicochimiques différentes présentent également des comportements qui diffèrent en analyse. Cette situation rend nécessaire le choix de la méthode la plus appropriée pour les rechercher dans les matrices environnementales où ils sont présents souvent en faible teneur.

Dans le cadre de cette étude, nous avons utilisé un chromatographe en phase liquide haute performance associée à un détecteur à barrette de diode (DAD) dans la caractérisation de trois pesticides (Deltaméthrine, Lambda cyalothrine et Dicofol) dans l'eau.

Les résultats obtenus en termes de justesse, de répétabilité et de linéarité répondent aux normes définies. Par ailleurs, ils sont en général similaires à ceux rapportés dans la littérature. Suite à ces résultats, nous pouvons donc conclure que la méthode d'analyse par chromatographie en phase liquide à haute performance associée à un DAD peut être utilisée pour la caractérisation des pesticides (Deltaméthrine, Lambda cyalothrine et Dicofol) dans l'eau.

RECOMMANDATIONS

➤ **Au ministère de la santé**

- Développer et parfaire un système de surveillance des pesticides dans l'eau potable ;
- Sensibiliser et informer la population et plus particulièrement les personnes fréquemment exposées aux pesticides sur leur dangerosité sanitaire ;
- Créer un centre antipoison et contribuer à la prise en charge des intoxications aux pesticides.

➤ **Au Laboratoire National de la Santé**

- Renforcer la formation continue du personnel ;
- Réaliser plus d'études et des essais sur l'analyse des pesticides dans les denrées alimentaires et les eaux ;
- Introduire l'analyse de pesticides au contrôle de qualités des aliments et des eaux destinées à la consommation humaine et animale ;

➤ **Au ministère de l'agriculture et de l'élevage**

- Veillez à la gestion rationnelle des pesticides ;
- Veillez à la non circulation des pesticides non homologués par le Comité Sahélien des Pesticides (CSP) ;

➤ **Aux agriculteurs et autres utilisateurs des pesticides**

- Respecter les bonnes pratiques agricoles pour ces substances ;
- Utiliser des équipements de protection individuelle pendant les manipulations ;
- Veillez à l'utilisation correcte des flacons vides de pesticides ;

REFERENCE

1. FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Manual on the development and use of fao and who specifications for pesticides, revision of first edition.

Rome, food and agriculture Organization of the United Nation and Geneva, world health organization, March 2006

2. Union des Industries de la Protection des Plantes. Repères 2013. Disponible sur : <http://www.uipp.org/Boite-a-outils/Publications> (consulté le 20 septembre 2019)
3. Toé A., Kinane M., Koné S., Sanfo-Boyarm E. Le non-respect des bonnes pratiques agricoles dans l'utilisation de l'endosulfan comme insecticide en culture cotonnière au Burkina Faso : Quelques conséquences pour la santé humaine et l'environnement.", *Revue Africaine de santé et de productions animales*, 2004, 2 (3-4) : pp. 275–280.
4. Laboratoire National de métrologie et d'Essais. Les pesticides : traçabilité métrologiques des mesures – LNE, 2008 ; 15 p.
5. Josef G Thundiyl, judy stober, nida Besbelli, Jemmy Pronczuck. Bulletin de l'Organisation Mondiale de la Santé. Prévention des risques pour la santé liés à l'utilisation des pesticides. GENEVE, Septembre 2004
6. A. Thiam et M. B. Sagna. Monitoring des pesticides au niveau des communautés à la base. Rapport régional Afrique. PAN Africa, Dakar, Sénégal, 2009.
7. R. Naima, K. Asmae, A. Sanae, S. Abdelmjid et B. Rachida S. Facteurs prédictifs de gravité de l'intoxication aux pesticides : Expérience du Centre Antipoison du Maroc. *Annales Toxicologique Analytique*, vol. 21, n°2, pp. 79-84, 2009.
8. S. Badarou et Y. Coppieters. Intoxications alimentaires dues à l'endosulfan : mise en place d'un système de notification et de prise en charge au Bénin. *Environnementrisques & santé*, vol. 8, n°2, pp. 133-136, 2009
9. M. Sène. Pratiques d'utilisation des pesticides et teneurs en résidus des produits horticoles dans la zone des Niayes de Mboro : effets éventuels sur la santé publique. Thèse de pharmacie, Dakar : UCAD, 2008.
10. Sánchez-Peña L., Reyes B., López-Carrillo L., Recio R., Morán-Martínez J., Cebrián M. E. and Quintanilla-Vega B. *Toxicology and Applied Pharmacology*. Volume 196, Issue 1, April. (2004), Pages 108-113..
11. Margarita L-C., Dante A., Patricia O-W., Carmen G.-H., Yolanda C. and Luz H. , *Chemosphere* 2004, Volume 55, Issue 10, June, pp. 1421-1427

- 12.** Diallo T.1, Marïga D.2, Marïga A.1, Sangho H.3, Coulibaly B.4, Hami H.5, Mokthari A.5, Soulaymani R.6, Soulaymani A. Les intoxications mortelles au Mali. Université des sciences, des techniques et des technologies, Bamako, Mali. Aout 2014
- 13.** 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.
- 14.** S. K. Traoré, M. Koné, A. Dembélé, P. Lafrance, P. Mazellier et P. Houenou. Contamination de l'eau souterraine par les pesticides en régions agricoles en Côte d'Ivoire (centre, sud et sud-ouest). Journal Africain des Sciences de l'Environnement, vol. 1, pp. 1-9, 2006.
- 15.** O. S. Fatoki et R. O. Awofolu. Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection. Journal of Chromatography A, vol. 983, p. 225–236, 2003
- 16.** G. Mawussi. Bilan environnemental de l'utilisation de pesticides organochlorés dans les cultures de coton, café et cacao au Togo et recherche d'alternatives par l'évaluation du pouvoir insecticide d'extraits de plantes locales contre le scolyte du café, Toulouse : Université de Toulouse, 2008
- 17.** Lambropoulou, D. A.; Albanis, T. A. Analytical and Bioanalytical Chemistry 2007, 389, 1663-1683
- 18.** SENAT. La qualité de l'eau et assainissement en France. Annexe 64-La réglementation des teneurs en pesticides dans l'eau. Disponible sur [<https://www.senat.fr/rap/I02-215-2/I02-215-257.html>] consulté le 26 septembre 2019
- 19.** Afsset. Portail des bases de données de propriétés des pesticides. Rapport scientifique 2010, édition scientifique, 68p.
- 20.** Aprea C et coll. Biological monitoring of pesticide exposure: a review of analytical methods. J Chromatogr B. 2002; 769: 191- 219.
- 21.** Réseau National des chambres d'agriculture du Niger. Fiche conseil pour la matière active : Chlorpyrifos-ethyl. Version du 20 septembre 2013

- 22.** FAO (Food and Agriculture Organization of the United Nations). Joint fao/who food standards programs, codex alimentarius commission, procedural manual, 11th edn, Rome 2000
- 23.** WHO, (2011), Generic risk assessment model for indoor and outdoor space spraying of insecticides. 72 p.
- 24.** FAO/OMS (Food and Agriculture Organization of the United Nations/ Organisation mondiale de la santé). Manual on development and use of FAO and who specifications (JMPS). Rome 2002, 2001. 42 p.
- 25.** ILFSD (International Labour Foundation for Sustainable Development). Manuel de formation sur les pesticides. 2011. 100p
- 26.** [<http://www.notre-planete.info/ecologie/alimentation/pesticides.php>] consulté le 26/09/2019
- 27.** 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.
- 28.** Coly A. (2000), Recherche et dosage des pesticides organochlorés dans le lait maternel au niveau de la région de Dakar. Thèse de doctorat en pharmacie, UCAD, Dakar, 236 p.
- 29.** Sawadogo L. (2012), Utilisation des pesticides dans les cultures Maraîchères en zone urbaine et périurbaine de Ouagadougou : Etude des risques toxicologiques, Thèse de doctorat. Université de Ouagadougou, 129p.
- 30.** Mawussi G. (2008), Bilan environnemental de l'utilisation de pesticides organochlorés dans les cultures de coton, café et cacao au Togo et recherche d'alternatives par l'évaluation du pouvoir insecticide d'extraits de plantes locales contre le scolyte du café (*Hypothenemus hampei* Ferrari). Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 207 p.
- 31.** George Tyler Miller, Sustaining the Earth: An Integrated Approach, Thomson/Brooks/Cole, 1^{er} janvier 2004 (ISBN 978-0-534-40088-0, lire en ligne [archive]), p. 211–216.
- 32.** Conditions and provisions for developing a national strategy for biodiversity conservation » [archive], Stratégie nationale de conservation de la biodiversité et plan d'action de la République d'Ouzbékistan., 1998 (consulté le 1^{er} juin 2015),

- 33.** Christos A. Damalas et Ilias G. Eleftherohorinos, « Pesticide Exposure, Safety Issues, and Risk Assessment Indicators », *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 8, n° 5, 2011, p. 1402-1419 (DOI 10.3390/ijerph8051402).
- 34.** Clemens Lamberth, Stephane Jeanmart, Torsten Luksch, Andrew Plant, « Current Challenges and Trends in the Discovery of Agrochemicals », *Science*, vol. 341, n° 6147, 13 août 2013, p. 742-746 (DOI 10.1126/science.1237227, résumé [archive]).
- 35.** Yoann F. (2011), *Produits phytosanitaires : Développement d'une méthode d'analyse multi-résidus dans les huiles essentielles par couplage de la chromatographie liquide avec la spectrométrie de masse en mode tandem*. Analytical chemistry. Université d'Angers, French, 290 p.
- 36.** Patmore L, Latshaw, G, Seidman, H, et al (1973) *Computer modeling of pesticide transport in soil for five instrumented watersheds*, United States Environmental Protection Agency - Southeast Water laboratory, Athens (Californie).
- 37.** States of Jersey, « Environmental protection and pesticide use » [archive], 2007(consulté le 2 juin 2015)]. Retrieved on 2007-10-10.
- 38.** Papendick RI, Elliott LF et Dahlgren RB, « Environmental consequences of modern production agriculture: How can alternative agriculture address these issues and concerns? », *American Journal of Alternative Agriculture*, vol. 1, n° 1, 1986, p. 3-10 (lire en ligne [archive]).
- 39.** Pedersen, TL, « Pesticide residues in drinking water » [archive], juin 1997(consulté le 2 juin 2015).
- 40.** El Mrabet K. (2010), *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, 295 p.
- 41.** Namies J, Gorecki T. (2001), *polish J. of Environ. Studies*, 10, pp. 77-84.
- 42.** Kishimba M., Henry L, Mwevura H, Mmochi AJ, Mihale M, Hellar H., (2004), *The status of pesticide pollution in Tanzania*. *Talanta* 64, pp. 48-53.
- 43.** Rosset R., Caude M., Jardy A., (1991) *Chromatographie en phase liquide et supercritique*, Lavoisier, 919 p.

44. Tranchant J. (2004), Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, Masson. 504 p.
45. Santos F. J., Galceran M. T. (2002), Trends in Anal. Chem., 21, pp. 672-685.
46. Alder, L.; Greulich, K.; Kempe, G.; Vieth, B. Mass Spectrometry Reviews.2006, 25, 838-865.
47. 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
48. Deltamethrine. Compose chimique-caracteristiques [en ligne] sur<https://fr.wikipedia.org/wiki/Deltaméthrine> (consulté le 16/10/2019)
49. <https://www.futura-sciences.com/sante/definitions/medecine-deltamethrine-16747/> consulté le 16/10/2019
50. DELTAMETHRINE, fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques [archive], consulté le 16/10/2019
51. Soderlund, D. M., Clark, J. M., Sheets, L. P., Mullin, L. S., Piccirillo, V. J., Sargent, D., Stevens, J. T., and Weiner, M. L. (2002). Mechanisms of pyrethroid neurotoxicity: implications for cumulative risk assessment. Toxicology 171, 3-59.
52. Ansari, R.W., Shukla, R.K., Yadav, R.S., Khann, V.K., 2012. Involvement of dopaminergic and serotonergic systems in the neurobehavioral toxicity of lambdacyhalothrin in developing rats. Toxicol. lett. 211, 1-9.
53. Fetoui, H., Gdoura, R., 2012. Synthetic pyrethroid induces lipid and protein oxidative damage and glutathione depletion in cerebellum of adult rats: ameliorative effect of vitamin C. Human Exp. Toxicol. 31(11), 1151 1160.
54. [<https://fr.m.wiktionary.org/wiki/lambda-cyathrine>] consulté le 07/11/2019
55. Barr, D. B., Olsson, A. O., Wong, L. Y., Udunka, S., Baker, S. E., Whitehead, R. D., . . . Needham, L. L. (2010). Urinary concentrations of metabolites of pyrethroid insecticides in the general U.S. population: National Health and Nutrition Examination Survey 1999-2002. Environ Health Perspect, 118(6), 742-748. doi: 10.1289/ehp.0901275
56. Sanco DG. 2011. Review report for the active substance Lambdacyhalothrin Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 19 October 2000 in view of the

inclusion of lambda-cyhalothrin in Annex I of Directive 91/414/EEC, European commission directorate-general health & consumer protection.

- 57.** Tomlin CD. 2000. Pesticide Manual, a World Compendium. The British Crop Protection Council, Alton, Hampshire:UK.
- 58.** Julien, R., Adamkiewicz, G., Levy, J. I., Bennett, D., Nishioka, M. et Spengler, J. D. (2008). Pesticide loadings of select organophosphate and pyrethroid pesticides in urban public housing. *J Expo Sci Environ Epidemiol*, 18(2), 167-174. doi: 10.1038/sj.jes.7500576
- 59.** Melnyk, L. J., McCombs, M., Brown, G. G., Raymer, J., Nishioka, M., Buehler, S Michael, L. C. (2012). Community duplicate diet methodology: a new tool for estimating dietary exposures to pesticides. *J Environ Monit*, 14(1), 85-93. doi: 10.1039/c1em10611b
- 60.** Barr, D. B., Olsson, A. O., Wong, L. Y., Udunka, S., Baker, S. E., Whitehead, R. D., . . . Needham, L. L. (2010). Urinary concentrations of metabolites of pyrethroid insecticides in the general U.S. population: National Health and Nutrition Examination Survey 1999-2002. *Environ Health Perspect*, 118(6), 742-748. doi: 10.1289/ehp.0901275
- 61.** Jean Francois PILLOU. Conseil pratique du dicofol. [EN LIGNE] sur <https://sante-medecine.journaldesfemmes.fr/faq/48441-dicofol-definition>
- 62.** Comité d'étude des polluants organiques persistants UNEP/POPS/POPRC.13/7/Add.1. Évaluation de la gestion des risques concernant le dicofol. Treizième réunion , Rome, 17–20 octobre 2017
- 63.** DICOFOL, fiche(s) de sécurité du Programme International sur la Sécurité des Substances Chimiques, consultée(s) le 9 mai 2009
- 64.** Masse molaire calculée d'après « Atomic weights of the elements 2007 », sur www.chem.qmul.ac.uk.
- 65.** Moser, V. C., Liu, Z., Schlosser, C., Spanogle, T. L., Chandrasekaran, A. et McDaniel, K. L. (2016). Locomotor activity and tissue levels following acute administration of lambda- and gamma-cyhalothrin in rats. *Toxicol Appl Pharmacol*, 313, 97-103. doi: 10.1016/j.taap.2016.10.020
- 66.** Weiner, M. L., Nemeč, M., Sheets, L., Sargent, D. et Breckenridge, C. (2009). Comparative functional observational battery study of twelve commercial pyrethroid insecticides in male rats following acute oral exposure. *Neurotoxicology*, 30, S1-S16.

- 67.** Wolansky, M., Gennings, C. et Crofton, K. (2006). Relative potencies for acute effects of pyrethroids on motor function in rats. *Toxicological Sciences*, 89(1), 271-277.
- 68.** International Journal of Biological and Chemical Sciences. Effets toxicologiques et méthodes d'analyse de la lambda-cyhalothrine et de l'acétamipride utilisés dans la protection phytosanitaire du cotonnier au Bénin] 9(4):2184 · December 2015 with 1,177 Reads
- 69.** Norme V03-110 (1998), Analyse des produits agricoles et alimentaires – Procédure de validation intra-laboratoire d'une méthode alternative par rapport à une méthode de référence-Cas de méthode d'analyse quantitatives, AFNOR.
- 70.** Norme ISO-9000(2005), Système de management de la qualité - Principes essentiels et vocabulaire
- 71.** EC, «Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration, » Official Journal of the European Communities L 372, 27.12., pp. 19-31, 2006.
- 72.** Lilly Asanuma, Dan Miller, Rick Jordan, Melissa Churley, and Anthony Macherone. A novel comprehensive strategy for residual pesticide analysis in cannabis flower. Agilent Technologies, Inc. Printed in the USA, March 9, 2018
- 73.** EC, «Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed, Document No. SANCO/2007/3131,» European Commission, 2007. [En ligne]. Available: www.ec.europa.eu/food/plant/protection/ressources/qualcontrol_en.pdf>. Consulté le 20/01/2020
- 74.** 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, 2013.
- 75.** Abou Togola , Silvestro Meseka , Abebe Menkir , Baffour Badu-Apraku , Ousmane Boukar , Manuele Tamò and Rousseau Djouaka. Measurement of Pesticide Residues from Chemical Control of the Invasive *Spodoptera frugiperda* (Lepidoptera: Noctuidae) in a Maize Experimental Field in Mokwa. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, Nigeria April 2018

76. Jérôme BEAUMONT, François LESTREMAU. Heptachlore (HC), Heptachlore époxide endo trans (HCEA), Heptachlore époxide exo cis (HCEB), Dicofol (DIC) Méthode d'analyse dans le biote (Poissons). Institut INERIS, 05/2018

77. Ikram Jaabiri, Dalel Belhaj, Nesrine Turki, Monem Kallel, Habib Ayadi, Mohieddine Ksantini, Jalel Bouzid, Radhia Gargouri. Development and method validation for determination of Deltamethrin residue in olive oil using a reversed-phase high performance liquid chromatography. *University of Sfax-Tunisia, ENIS. Laboratory of Water- Energy- Environment, Volume 6, Issue 3; Novembre – Decembre 2013*

ANNEXE

FICHE SIGNALÉTIQUE

Nom : BAGAYOGO

Prénom : SAMBA

Titre de la thèse : Caractérisation de pesticides (Deltaméthribne et Lambda cyhalothrine) dans l'eau par la chromatographie en phase liquide à haute performance au laboratoire national de la sante de Bamako

Année universitaire : 2018-2019

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) 72138350

Secteur d'intérêt : Toxicologie, Chimie Analytique

Résumé : La présente étude vise à contribuer à l'identification de la Deltaméthrine et la Lambda-cyhalothrine dans l'eau par séparation par la chromatographie en phase liquide à haute performance associée à un détecteur à barrette de diode.

Le Laboratoire National de la Santé (LNS) est un centre dont la mission principale est le contrôle de qualité des médicaments, des aliments, des eaux et des boissons.

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la contribution au contrôle de qualité des eaux destinées à la consommation humaine et animale vu que les pesticides représentent un risque considérable sur la santé humaine, animale et environnementale.

L'Objectif général est l'expérimentation de la méthode de caractérisation de pesticide (Deltaméthrine et Lambda-cyhalothrine) dans l'eau par la chromatographie liquide à haute performance associée à un détecteur à barrette de diode (DAD).

Au cours de ce travail, nous avons mis en évidence la présence de trois pesticides (Deltaméthrine, Lambda-cyhalothrine et Dicofol) dans des échantillons d'eau dopée. Pour chacun des trois pesticides, nous avons obtenu des temps de rétention spécifiques qui sont : 3,9 min pour le dicofol, 4,3 min pour lambda cyhalothrine et 4,9 min pour Deltaméthrine.

La droite de calibration de chacun des trois pesticides analysés à différentes concentrations, nous donne des coefficients de corrélation (R^2) supérieur à 0,9.

Mots-clés : Caractérisation, pesticides (Deltamethrine, Lambda cyHalothrine, Dicofol), chromatographie en phase liquide à haute performance (HPLC), Détecteur à barrette de diode, Laboratoire National de la Santé (LNS).

Abstract : The purpose of this study is to contribute to the identification of deltamethrin and Lambda-cyhalothrin in water by high performance liquid chromatography separation combined with a diode array detector.

The National Health Laboratory (LNS) is a center whose main mission is the quality control of drugs, food, water and drinks.

This study is part of the contribution to the quality control of water intended for human and animal consumption since pesticides represent a considerable risk to human, animal and environmental health.

The general objective is the experimentation of the method of characterization of pesticides (Deltamethrin and Lambda-cyhalothrin) in water by high performance liquid chromatography associated with a diode array detector (DAD).

During this work, we demonstrated the presence of three pesticides (Deltamethrin, Lambda-cyhalothrin and Dicofol) in samples of spiked water. For each of the three pesticides, we obtained specific retention times which are: 3.9 min for dicofol, 4.3 min for lambda cyhalothrin and 4.9 min for deltamethrin.

The calibration line for each of the three pesticides analyzed at different concentrations gives us correlation coefficients (R^2) greater than 0.9.

Keywords: Characterization, pesticides (Deltamethrin, Lambda cyHalothrin, Dicofol), high performance liquid chromatography (HPLC), diode array detector, National Health Laboratory (LNS).

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!