

**ANALYSE PAR LES METHODES
CHROMATOGRAPHIQUES ET
SPECTROPHOTOMETRIQUES DE RESIDUS
DE PESTICIDES DANS DES LEGUMES, DES
FRUITS ET DES CONSERVES D'ANANAS
IMPORTES AU SENEGAL.**

DEDICACES

Louange à ALLAH, le Tout Miséricordieux, le Très Miséricordieux.

Que la Paix et le Salut soient sur son messager Mouhamed,
sa famille et ses compagnons.

Je dédie ce modeste travail à :

☞ Mon cher père Mouhamadou Lamine DIOP, que le Bon DIEU vous accorde longévité et santé de fer.

☞ Ma chère mère Nafissatou DIOP, qu'Allah vous protège.

☞ Ma chère grand-mère Sokhna Mbène Diagne à qui je souhaite un prompt rétablissement.

☞ Ma tante Katy DIOP.

☞ Mes tantes : Dianké SEYDI et Rama FALL.

☞ Mon beau-frère Alioune Moustapha Diouf formateur à l'ENS, qui a été comme un père. Soyez assuré de ma profonde gratitude et que le Bon DIEU guide vos pas.

☞ Madame DIOUF, Anna DIOP, une sœur qui a été comme une mère.

Que le Bon DIEU vous protège et exauce toutes vos prières.

☞ Mes frères et mes sœurs.

☞ Mes oncles et tantes, neveux et nièces.

☞ Mes cousins et cousines.

☞ Mes amis : CHAKIR Ismaïl, Ndèye Hélène DIALLO, Awa BOUSSO, Amar Saloum FALL, Fatou GUEYE, Ramatoulaye NDIAYE, Yacine NDIAYE, Marème DIALLO, Ramatoulaye et Aïssatou SIDIBE.

☞ Toute la promotion du DEA de Biologie Végétale de l'année 2002-2003.

☞ Tous ceux qui de près ou de loin ont participé à l'élaboration de ce travail.

REMERCIEMENTS

A Monsieur Seydou TRAORE, Maître Assistant au département de Biologie Végétale de l'UCAD, mon Directeur de mémoire.

Je vous exprime ma profonde gratitude pour m'avoir accepté dans votre laboratoire et avoir bien voulu diriger ce travail. Vous avez mis toutes vos connaissances à notre disposition et vous n'avez ménagé aucun effort pour la réussite de ce travail. Soyez assuré de ma sincère reconnaissance.

A Monsieur le professeur Amadou Tidiane BA, Chef du Département de Biologie Végétale.

Je vous remercie pour l'honneur que vous me faites en présidant ce jury. Vous m'avez enseigné et je reconnais en vous beaucoup de qualités scientifiques.

Je tiens à vous exprimer ma gratitude et mon respect.

A Monsieur Cheikh DIOP, Maître Assistant à l'Institut des Sciences de l'Environnement.

Je vous remercie pour l'honneur que vous me faites en acceptant de juger ce travail. Recevez toute mon admiration pour votre rigueur et votre sympathie

A Monsieur Mamadou COUNDOUL, Assistant au département de Biologie Végétale *et Monsieur Alphonse TINE*, professeur au département de Chimie.

Ma gratitude s'adresse également à vous qui avez mis du matériel à ma disposition.

Au personnel de l'AUFPELF et à tous ceux qui, de près ou de loin, ont participé à l'élaboration de ce travail.

ABREVIATIONS

- Ach** : Acétylcholine
- APV** : Autorisation Provisoire de Vente
- BPA** : Bonne Pratique Agricole
- CCM** : Chromatographie sur Couche Mince
- CERES** : Centre pour la Recherche en Ecotoxicologie du Sahel
- CILSS** : Comité Inter-Etat pour la Lutte contre la Sécheresse dans le Sahel
- CPG** : Chromatographie en Phase Gazeuse
- CPL** : Chromatographie en Phase Liquide
- CSP** : Comité Sahélien des Pesticides
- DDT** : Dichlorodiphényltrichloroéthane
- DJA** : Dose Journalière Admissible
- DJAT** : Dose Journalière Admissible Temporaire
- DL50** : Dose Léthale 50
- CLHP (HPLC)** : Chromatographie Liquide à Haute Performance
- DPV** : Direction de la Protection des Végétaux
- DSE** : Dose Sans Effet
- FAO** : Food and Agriculture Organization
(Fonds des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture)
- g / l** : gramme par litre
- HCH** : Hexachlorocyclohexane
- HRMN** : Résonance Magnétique Nucléaire Proton
- IR** : Infra - Rouge
- IRD** : Institut de Recherche pour le Développement
- ISRA** : Institut Sénégalais pour la Recherche Agricole
- JMPR** : Joint FAO / WHO Meetings on Pesticide Residues
- kg /cm²** : kilogramme par centimètre carré

mg / kg : milligramme / kilogramme

ml / mn : millilitre par minute

LMR : Limite Maximale de Résidu admise

LOD : Limite de détermination (Limit Of Determination)

mn : Minute

ml : Millilitre

nm : Nanomètre (10^{-9} mètre)

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

ONUDI : Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel

pH : Potentiel Hydrogène

PVD : Pays en Voie de Développement

ppm : Partie Par Millions

Rf : Reponse factor (indice de migration en CCM)

RMN : Résonance Magnétique Nucléaire

SODEFITEX : Société de Développement des Fibres Textiles

SENCHEM : Sénégalaise de la Chimie

SPIA : Société des Produits Industriels Agricoles

SOCAS : Société de Conserves Alimentaires au Sénégal

UV : Ultra - Violet

UV / Vis : Ultra –Violet / Visible

V / V : Volume par Volume

WHO : World Health Organization

µg : Microgramme (10^{-6} grammes)

µl : Microlitre (10^{-6} litres)

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....	3
I.1. Les pesticides et la protection des végétaux.....	4
I.2. Réglementation et contrôle des pesticides et de leurs résidus dans les produits alimentaires.....	30
I.3. L'analyse des pesticides et de leurs résidus.....	35
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES.....	42
II.1. Matériel végétal.....	43
II.2. Standards de pesticides.....	44
II.3 Echantillonnage et prélèvement.....	44
II.4. Procédure d'extraction et de purification des résidus de pesticides...	45
II.5. Méthodes d'analyse des extraits.....	47
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	54
III-1 Résultats des analyses HPLC et discussions : teneurs en résidus de deltaméthrine et imazalil.....	67
III.2.Résultats des analyses spectrophotométriques et discussions : teneurs en résidus de paraquat et phoséthyl aluminium.....	77
III.3. Analyses par chromatographie sur couche mince.....	84
CONCLUSION	87
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	89

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Droite de calibration de la deltaméthrine dans l'acétone à 260 nm

Figure 2 : Droite de calibration de l'imazalil dans l'acétone à 270 nm

Figure 3 : Droite de calibration du paraquat dans l'éthanol à 250 nm

Figure 4 : Droite de calibration du phoséthyl aluminium dans l'éthanol à 235nm

Figure 5 : Chromatogrammes (HPLC) de la deltaméthrine et de trois extraits.

Figure 6 : Chromatogrammes (HPLC) de l'imazalil et de deux extraits.

Figure 7 : Spectres d'absorption UV / Vis du paraquat et d'un extrait.

Figure 8 : Spectres d'absorption UV / Vis du phoséthyl-al et d'un extrait.

Figure 9 : Spectres d'absorption UV / Vis du phoséthyl-al et d'un extrait.

Figure 10 : Chromatogramme (CCM) des étalons et de quelques extraits.

Figure 11 : Chromatogramme (CCM) des étalons et de quelques extraits.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I : Les différentes espèces végétales analysées : noms scientifiques et familles.

Tableau II : Standards de pesticides

Tableau III : Gammes de concentrations préparées à partir des standards de pesticides.

Tableau IV : Estimation de la teneur en résidus de **deltaméthrine** de fruits importés (ananas en boîtes de conserves, bananes et oranges) et commercialisés au Sénégal.

Tableau V : Estimation de la teneur en résidus de **deltaméthrine** de légumes produits et commercialisés au Sénégal.

Tableau VI : Estimation de la teneur en résidus de **deltaméthrine** de légumes produits et commercialisés au Sénégal

Tableau VII : Estimation de la teneur en résidus d'**imazalil** de fruits importés (ananas en boîte de conserve, bananes et oranges) et commercialisés au Sénégal.

Tableau VIII : Estimation de la teneur en résidus d'**imazalil** de légumes produits et commercialisés au Sénégal.

Tableau IX : Estimation de la teneur en résidus d'**imazalil** de légumes produits et commercialisés au Sénégal.

Tableau X : Estimation de la teneur en résidus de **paraquat** de fruits importés (ananas en boîte de conserve, bananes et oranges) et commercialisés au Sénégal.

Tableau XI : Estimation de la teneur en résidus de **paraquat** de légumes produits et commercialisés au Sénégal.

Tableau XII : Estimation de la teneur en résidus de **paraquat** de légumes produits et commercialisés au Sénégal.

Tableau XIII : Estimation de la teneur en résidus de **phoséthyl - aluminium** de fruits importés (ananas en boîtes de conserves, bananes et oranges) et commercialisés au Sénégal.

Tableau XIV : Estimation de la teneur en résidus de **phoséthyl - aluminium** de légumes produits et commercialisés au Sénégal.

Tableau XV : Estimation de la teneur en résidus de **phoséthyl - aluminium** de légumes produits et commercialisés au Sénégal.

Tableau XVI : Récapitulation des Rfs des standards et des extraits à partir du chromatogramme de la figure 11.

Tableau XVII : Récapitulation des Rfs des standards et des extraits à partir du chromatogramme de la figure 10.

INTRODUCTION

Près de 40 % de la production agricole possible, à l'échelle mondiale, se perd sous l'effet conjugué des parasites, des mauvaises herbes et des maladies. Des produits phytosanitaires tels que le décis, le gramoxone, l'imazalil et le phosétyl aluminium sont largement utilisés à travers le monde, dans le cadre de la protection et de la conservation des cultures et des récoltes, respectivement comme insecticide, herbicide et fongicides. Ils peuvent contribuer à diminuer ce taux de perte inquiétant. Cependant, leur utilisation abusive et irrationnelle peut avoir de très graves conséquences parmi lesquelles nous pouvons citer la pollution des eaux, les risques d'intoxication par les résidus dans les denrées alimentaires et les dangers pour les utilisateurs [5].

L'utilisation de ces produits pesticides est sujette à une réglementation et des normes en matière de résidus de pesticides dans les produits alimentaires sont établies. Des règles de bonnes pratiques agricoles sont définies en matière d'utilisation des pesticides et leur application permet l'obtention de taux de résidu qui soit le plus faible possible. Ainsi, si une bonne utilisation des pesticides permet d'accroître sans danger la production agricole, une mauvaise utilisation peut par contre la compromettre et affecter la qualité des produits récoltés.

Une limite maximale de résidu tolérée est établie pour chaque couple (pesticide donné / produit alimentaire donné) pour la sécurité des consommateurs, car ces produits phytosanitaires sont dotés de pouvoirs toxiques qui se manifestent souvent à forte dose et n'épargnent pas la santé des consommateurs.

Puisque la consommation de ces produits pesticides à travers les aliments peut affecter la santé de l'homme, des analyses s'avèrent donc nécessaires pour vérifier le respect des limites maximales de résidus tolérées dans les aliments. Ces analyses doivent également concerner les produits importés et ceci

aujourd'hui plus que jamais, car, avec la libéralisation actuelle du commerce, des produits de toutes sortes et de provenances diverses envahissent le Sénégal. Parmi ces produits, on note la présence massive d'ananas en boîtes de conserves, de bananes et d'oranges.

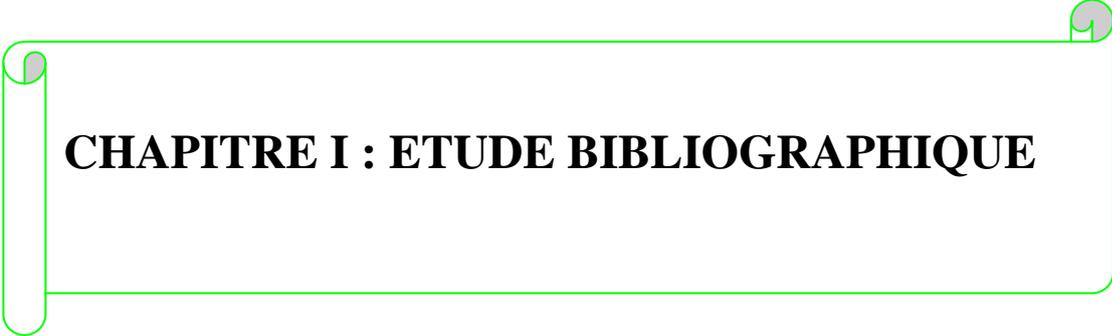
Devant cette prolifération sur le marché des produits exotiques (ananas en boîtes de conserve d'origines diverses, des bananes ivoiriennes et guinéennes, des oranges marocaines), nous avons décidé d'analyser les résidus de ces pesticides (deltaméthrine, imazalil, paraquat et phoséthyl aluminium) destinés à la protection de ces fruits. Nous utiliserons pour ce faire la chromatographie liquide haute performance ou CLHP et la spectrophotométrie UV / Vis.

Des légumes produits localement ont été également analysés pour les mêmes raisons, en utilisant les méthodes précitées.

Ces analyses permettent d'identifier et de quantifier les résidus de pesticides dans ces fruits et légumes.

Notre travail s'articule autour de trois grandes parties :

- D'abord une première partie bibliographique concernant la protection des végétaux d'une manière générale, la lutte chimique et conséquences néfastes, la présentation des pesticides et des différentes méthodes d'analyses.
- Ensuite une deuxième partie expérimentale décrivant les matériels et les méthodes utilisés.
- Enfin une troisième partie où nous exposons les différents résultats avec discussions.



CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1. LES PESTICIDES ET LA PROTECTION DES VEGETAUX

I.1.1. Généralités sur la protection des cultures [3,8,19]

La mise en place d'une culture implique toujours la suppression de la végétation naturelle. Il se pose alors, dès le départ, le problème de sa protection contre les plantes adventices, d'une part, et les ravageurs, d'autre part [3].

Les mesures de protection des cultures sont nombreuses et variées [19]. Elles sont essentiellement préventives [8]. On y distingue :

- des mesures sanitaires qui consistent à utiliser des spécimens sains, des semences et outils propres ;
- des mesures culturales notamment la fertilisation organique, choix des dates d'ensemencement ;
- des mesures mécaniques comme le sarclage, le ramassage manuel et le brûlage ;
- des mesures biologiques qui consistent à introduire ou à préserver les prédateurs naturels des nuisibles ;
- l'exploitation de la résistance d'une plante hôte ;
- des méthodes de stockage ;
- des mesures chimiques artificielles ou d'origine végétale, encore appelées protection chimique [19].

I.1.2. La protection chimique des végétaux

La lutte chimique contre les agents de maladies consiste en l'application de produits pesticides susceptibles de protéger les plantes contre l'action des nuisibles [12].

La technique est actuellement très utilisée en maraîchage et horticulture. En effet, sous la pression de la forte demande et pour satisfaire leurs besoins économiques, les agriculteurs s'orientent davantage vers le marché et on assiste à une intensification et une modernisation de l'agriculture.

L'intensification et la modernisation se traduisent souvent par l'abandon des méthodes traditionnelles de contrôles préventifs. Les agriculteurs diminuent la diversité des cultures ou adoptent la culture unique, écourtent les périodes de jachère, introduisent des variétés à haut rendement et à faible résistance aux ravageurs. Il s'en suit une augmentation des pertes causées par les ravageurs. La réaction habituelle des agriculteurs consiste à appliquer des produits chimiques appelés pesticides [19].

I.1.2.1. Les pesticides

I.1.2.1.1. Définition

Les pesticides sont des substances chimiques qui s'opposent à la prolifération des populations de ravageurs, principalement en tuant celles-ci, qu'il s'agisse d'insectes, de plantes adventices ou autres [36]. Ils sont officiellement appelés produits agropharmaceutiques. Les vocables produits phytosanitaires ou produits antiparasitaires à usage agricole sont aussi utilisés pour désigner ces produits [15].

I.1.2.1.2. Classification

Les produits phytosanitaires ou pesticides sont, pour la plupart, des substances organiques de synthèse [3,39].

Plusieurs critères sont utilisés pour classer les pesticides. Il s'agit notamment de la nature de l'organisme que l'on veut combattre [15] et de la structure chimique des produits [32].

- En considérant la nature de l'organisme que l'on veut combattre, on distingue :
 - des herbicides [15] permettant d'éliminer les mauvaises herbes ou adventices [39] ;
 - des insecticides [15] qui représentent le plus grand groupe de pesticides [32] ;

- des fongicides pour lutter contre les champignons phytopathogènes ;
 - des molluscicides contre les limaces qui font des dégâts sur les cultures maraîchères [15] ;
 - des nématicides contre les vers du groupe des nématodes [15, 39] ;
 - des rodenticides contre les taupes et les rongeurs ;
 - et des corvicides contre les oiseaux ravageurs [15].
- D'après la structure chimique des produits, on distingue plusieurs familles [32,38] notamment celles des organophosphorés, des organochlorés, des carbamates, des bipyridyles, des pyréthriinoïdes, des imidazoles.

□ **Les pesticides organophosphorés**

Un grand nombre de pesticides appartient à ce groupe [38].

Certains pesticides organophosphorés, utilisés comme herbicides, sont relativement peu toxiques pour l'homme. Mais la plupart sont des insecticides [38] et leur formule est connue sous le nom de formule de Schrader.

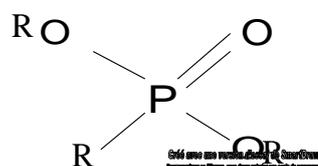


Formule des insecticides organophosphorés.

R1 et R2 sont des radicaux alkoxy ou amino et X est un groupe hydrosoluble. [15].

Ces insecticides organophosphorés sont des esters de l'acide phosphorique ou de l'acide thiophosphorique, représentés respectivement par le dichlorvos et le parathion [32]

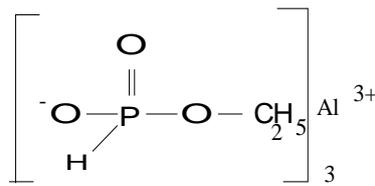
- **Les phosphonates** [15] présentent la formule suivante :



Formule des phosphonates

Le **phoséthyl aluminium** [4,15,20] appartient à ce groupe (phosphonates).

Sa formule est la suivante :



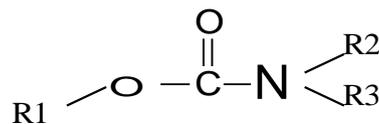
Créé avec une version d'essai de SmartDraw
Phoséthyl aluminium

Formule du phoséthyl aluminium

□ Les carbamates [15,32,38]

Les carbamates sont largement utilisés comme insecticides [carbaryl (sévin), aldicarbe (témik), carbofuran, méthonyle et propoxur (baygon)], herbicides et fongicides [32,38].

Les insecticides de cette famille sont des esters de l'acide N-méthylcarbamique [32] et leur formule est la suivante [15].



Créé avec une version d'essai de SmartDraw
Formule des Carbamates insecticides

Formule des carbamates insecticides

R₂ est un groupe CH₃ et R₃ un hydrogène dans les principaux produits qui ont une importance économique comme insecticides [15].

Dans cette formule, l'oxygène peut être remplacé par le soufre mais l'activité insecticide d'un tel produit est généralement faible [38].

Les insecticides carbamates inhibent l'acétylcholinestérase, de sorte que la mesure de l'activité de la cholinestérase permet de déterminer s'il y a eu exposition. Mais leurs effets sur l'enzyme sont beaucoup plus facilement réversibles que ceux des organophosphorés [38].

Par contre, les herbicides et les fongicides dithiocarbamates n'inhibent pas la cholinestérase de façon sensible et sont relativement peu toxiques pour l'homme [38].

Parmi les fongicides carbamates, on distingue des diméthylthiocarbamates

(ferbame, zirame) et des éthylènes bis-dithiocarbamates (manèbe, nabame et zinèbe). Ces composés ont une toxicité aiguë relativement faible et ont été largement utilisés en agriculture. Cependant, il existe des doutes sur leur pouvoir cancérigène [32].

□ Les pesticides organochlorés

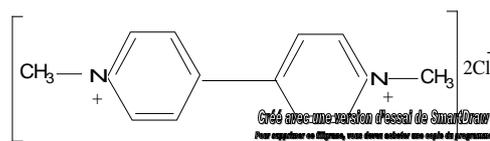
Les pesticides organochlorés sont des hydrocarbures chlorés de structures diverses. Ils sont couramment utilisés comme insecticides et persistent dans l'environnement [38].

Quelques-uns de ces produits (par exemple le DDT) ont été introduits dans les années 40. Ils sont largement utilisés dans des programmes de lutte sanitaire, en raison de leur toxicité relativement faible et de leur persistance, qui autorisent un nombre d'applications plus réduit. Cependant, cette persistance fut bientôt reconnue comme un inconvénient plus qu'un avantage [32].

□ Les bipyridyles ou ammonium quaternaire [22]

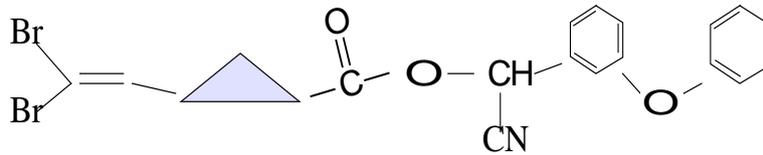
Le **paraquat** [15] et le diquat sont deux herbicides structuralement proches [32] appartenant à cette famille [28]. Ces herbicides bipyridyliques ont été largement utilisés [32].

La formule chimique du paraquat (1-1'diméthyl 4-4' dipyridilium) est la suivante :



Formule développée du Paraquat [15]

□ Les pyréthriinoïdes : la **deltaméthrine** appartient à cette famille [15, 21].



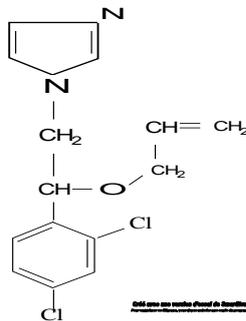
Créé avec une version d'essai de SmartDraw
 Pour supprimer ce filigrane, vous devez acheter une copie du programme

Deltaméthrine

Formule développée de la deltaméthrine

Elle a été introduite en décembre 1976, par Roussel-UCLAF au Pérou sous le nom de marque Décis (d-cis, traduisant un rappel de la stéréochimie de l'acide d-cis chrysanthémique). Les pyréthrinoïdes sont utilisés sur toutes les cultures et sous tous les climats (vignes, vergers, légumes, betterave, céréales, en Europe ; thé, café, soja, agrumes dans les pays tropicaux ; pomme de terre dans les pays de l'Est) [15].

- **les imidazoles** tel que l'imazalil



Formule de l'imazalil [15]

- **Les composés mercuriques** (méthylmercure et éthylmercure) :

Ce sont des fongicides très efficaces qui ont été utilisés dans le traitement des semences. Cependant, plusieurs accidents dramatiques avec de nombreux morts et des séquelles nerveuses se sont produits, freinant leur utilisation [32].

I.1.2.1.3. Composition, formes et formulations des produits phytosanitaires

I.1.2.1.3.1 Composition des produits phytosanitaires [26]

Divers constituants entrent dans la composition des produits phytosanitaires. Il s'agit de :

- **la matière active** : c'est le constituant d'une préparation auquel est due, tout ou en partie, son efficacité [26]. C'est donc le produit chimique pur responsable de l'activité pesticide de cette préparation du commerce [15].

De nombreuses spécialités associent plusieurs matières actives [15].

- la **charge** et le **diluant** : représentent respectivement les matières solide et liquide incorporées à une préparation phytopharmaceutique pour abaisser sa teneur en matières actives.
- l'**adjuvant**, une substance dépourvue d'activité biologique mais susceptible de modifier les qualités d'une préparation phytopharmaceutique. Il est représenté par l'adhésif (adjuvant qui accroît la ténacité de la matière active sur les surfaces traitées) ou par le mouillant (adjuvant qui améliore l'étalement d'une préparation phytopharmaceutique sur une surface traitée).
- l'**émulsionnant** est la substance permettant la dispersion d'un liquide auquel il n'est pas spontanément miscible [26].

Chaque constituant a donc un rôle bien défini à jouer dans le produit final.

La composition d'un produit phytosanitaire détermine certaines propriétés de la substance à savoir son efficacité, sa persistance et sa toxicité [37].

I.1.2.1.3.2. Formes et formulations des produits phytosanitaires

La formulation est l'ensemble des opérations qui conduisent une matière active jusqu'à sa forme commerciale [15].

Une matière active peut être présentée de différentes manières [15] :

- La forme chimique peut varier d'une préparation à une autre : un acide carbonique peut être présenté sous forme carboxylique ou sous forme de fonctions dérivées (esters, etc.) [15] ;
- La forme physique peut être variable. On distingue plusieurs formes physiques : poudre, concentré liquide, suspension [15], bouillie, émulsion [26].

On appelle bouillie tout mélange liquide, prêt à l'emploi pour pulvérisation ou arrosage [26].

Une émulsion est un mélange intime de deux liquides non miscibles, l'un des deux étant dispersé dans l'autre sous forme de fines gouttelettes. Le premier est dit « liquide émulsionné » et le second « liquide dispersant ».

Le terme poudre désigne tout produit solide finement divisé, directement utilisable à l'aide d'une poudreuse [26].

- La concentration en matière active peut aussi être différente d'un produit phytosanitaire à l'autre [15].

Ces facteurs vont modifier l'activité du produit, sa conservation, sa toxicité [15].

Des formulations différentes sont emballées différemment.

Il existe plus d'une cinquantaine de types de formulations qu'on désigne par un nom de code (wp pour les poudres mouillables, wg pour les granulés à disperser dans l'eau, etc.).

Les types les plus courants sont les concentrées émulsionnables, les poudres mouillables et les suspensions concentrées [15].

La formulation a pour objectif de présenter la matière active sous une forme facile à conserver, à manipuler, et aussi peu dangereuse que possible [15].

Il est essentiel d'étudier les formulations des pesticides du point de vue de leur toxicité, tant pour les mammifères que pour les plantes car les solvants peuvent modifier, dans un sens ou dans l'autre, la pénétration des pesticides dans l'organisme humain et affecter sa toxicité pour ce dernier [37].

I.1.2.1.4. Propriétés biologiques des préparations phytosanitaires [26]

1°) **La toxicité** [26, 37] :

C'est la faculté que possède une substance d'engendrer par pénétration dans l'organisme en une seule fois ou à doses répétées des altérations passagères ou durables d'une ou plusieurs fonctions de cet organisme [26].

La toxicité se manifeste sous divers aspects :

- ❖ le pouvoir génotoxique qui est la capacité de former, directement ou indirectement, des combinaisons stables avec les acides nucléiques, à la suite de processus métaboliques donnant des espèces chimiques réactives. Ce pouvoir génotoxique se traduit souvent par des effets mutagènes ou clastogènes (coupure des chromosomes). Le caractère génotoxique d'une molécule est actuellement rédhibitoire pour toute application en agriculture [6].
- ❖ le pouvoir cancérogène établi à partir d'études à long terme [6].
- ❖ la toxicité chronique appréciée au niveau de tous les tissus et organes par examens anatomopathologiques, consécutivement à l'application prolongée (trois mois) de doses sub-léthales de la molécule testée sur des animaux de laboratoire [6].
- ❖ Le caractère tératogène établi chez la femelle en gestation (rat, lapin, singe) et son incidence sur la reproduction [6]. Des effets tératogènes ont été rapportés avec le paraquat mais ces résultats demandent confirmation [32].

On peut évaluer cette toxicité chez l'homme mais dans l'établissement de la nature et des quantités de résidus de substances toxiques susceptibles d'être consommés par l'homme, on prend en compte les biotransformations subies par ces substances « étrangères » (xénobiotiques) chez le végétal ou l'animal. En effet, une étude portant sur le métabolisme comparé de ces substances, chez l'animal de laboratoire servant à établir les données toxicologiques de bases, et dans le système végétal ou animal cible de cette substance permet d'évaluer leur toxicité. Dans une telle étude, des voies métaboliques analogues permettent de considérer que l'animal de laboratoire a été en contact avec les mêmes métabolites susceptibles d'atteindre l'homme et il a permis d'évaluer

leur toxicité. Cependant, l'extrapolation à l'homme des données toxicologiques obtenues chez l'animal de laboratoire se fait suivant une approche probabiliste utilisant des facteurs de sécurité tenant compte de l'extrapolation d'espèce

(facteur 10 considérant que l'homme pourrait être 10 fois plus sensible que l'espèce animale la plus sensible) et de la variation inter-individuelle représentée aussi par un facteur 10. Dès lors, l'application de ce facteur 100 (10×10) à la dose démontrée sans effet dans l'épreuve toxicologique la plus critique permet de fixer la dose journalière admissible (DJA) » [6] en utilisant l'équation suivante : $DJA = DSE / 100$ [15].

Cette DJA représente la quantité de produit pouvant être absorbée quotidiennement au cours d'une vie d'homme sans manifestation d'effets secondaires [12]. Autrement dit, c'est la consommation par jour qui au cours d'une vie entière apparaît comme comportant le moins de risques pour la santé du consommateur. Elle est exprimée en milligramme par kilogramme de poids corporel et 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 (JMPR) [14]. Dans certaines situations, si les données biochimiques, toxicologiques et autres nécessaires pour établir une DJA ne sont pas disponibles, une dose journalière admissible temporaire (DJAT) correspondant à une ingestion par jour pendant une période de temps déterminée, est fixée pour le produit. Cependant, une DJAT évaluée par la JMPR comporte normalement l'application d'un facteur de sécurité plus élevé que celui utilisé dans l'estimation d'une DJA [14].

Cette évaluation toxicologique est le préalable absolu à une autorisation de mise sur le marché des produits pesticides [6]. Elle renseigne sur les indices de toxicité des produits : la DL50 ou indice de toxicité aiguë et la DSE ou indice de toxicité chronique [15].

La DL50 (dose létale 50 %) représente la quantité de produit à ajouter à la ration alimentaire de rats pour provoquer la mortalité de 50 % du lot. Elle est exprimée en mg/kg du lot de rongeurs [12].

En revanche, la DSE représente la quantité de matière active, exprimée en mg / kg de poids vif, qui ingérée quotidiennement, à longueur de vie par un animal de laboratoire ne produit aucun trouble [15].

La toxicité des pesticides varie selon les produits, leur mode d'action, leur mode d'utilisation [36], la dose accumulée [15]. Les pesticides organochlorés sont particulièrement dangereux du fait qu'ils peuvent se concentrer dans la chaîne alimentaire [36].

Le paraquat et le diquat comme de nombreux insecticides organophosphorés, carbamates et organochlorés, les fongicides dithiocarbamates et les herbicides, altèrent diverses fonctions immunitaires ; ils diminuent la formation d'anticorps, perturbent la phagocytose leucocytaire et réduisent le nombre de centres germinatifs dans la rate, le thymus et les ganglions lymphatiques [32]. Les pyréthrinoïdes occasionnent sur les insectes, selon les produits et proportionnellement à la dose, un effet de paralysie (knock-down) suivi de récupération ou de la mort. La deltaméthrine est très toxique pour les abeilles [15].

2°) Persistance et efficacité des pesticides [26]

L'efficacité d'un produit phytopharmaceutique est le résultat pesticide ou physiologique obtenu à la suite de l'application du produit sur une culture ou une récolte [26].

La persistance traduit la durée pendant laquelle un pesticide reste efficace après son application [26]. Elle dépend de plusieurs facteurs parmi lesquels on note des facteurs anatomiques, physiologiques et biochimiques. Ces facteurs interagissent pour réguler la pénétration, la distribution, le transport, les voies métaboliques et l'excrétion des produits. On peut citer par exemple les enzymes qui interviennent pour contrôler la vitesse des réactions métaboliques ou biotransformations que subissent les pesticides.

Ces réactions visent le changement de la structure moléculaire des produits pour les rendre en général moins toxiques, plus solubles dans l'eau et plus polaires (les réactions d'oxydation et d'hydrolyse sont destinées à faire

apparaître des groupes polaires), de façon à accroître leur vitesse d'élimination [15].

Ces réactions métaboliques jouent donc un rôle important dans l'élimination de ces produits. Mais, un produit toxique qui pénètre plus vite qu'il n'est éliminé s'accumule jusqu'à atteindre une concentration toxique au site d'action : c'est le phénomène de bioaccumulation [15].

I.1.2.1.5. Modes d'action des pesticides

Dans l'action des pesticides on peut distinguer plusieurs variantes :

1°) Actions sur le système nerveux des insectes [15, 26]

Les insecticides agissent principalement sur le système nerveux des insectes et provoquent une mortalité parmi les populations d'insectes [15] et, par extension, d'invertébrés [26].

C'est le cas par exemple des insecticides organophosphorés qui bloquent la transmission de l'influx nerveux en inhibant l'acétylcholinestérase [15,38]. Cette inhibition provoque une accumulation de l'acétylcholine (Ach) dont l'excédent peut entraîner des troubles et signes cliniques dont la sévérité est plus ou moins corrélée avec l'intensité de l'inhibition de la cholinestérase dans le sang, la relation précise étant fonction du produit [32].

Les carbamates, tout comme les organophosphorés, bloquent la transmission de l'influx nerveux en inhibant l'acétylcholinestérase [38, 15].

Les pyréthriinoïdes perturbent la conduction nerveuse en ralentissant la fermeture des canaux Na^+ . Cependant, de nombreuses études sont nécessaires pour préciser si cet effet est à l'origine de leur toxicité [15].

2°) Actions fongicides

Ce sont des actions qui provoquent la mortalité ou l'arrêt du développement de champignons parasites [26].

Le développement des champignons pathogènes passe souvent par plusieurs étapes parmi lesquelles on peut distinguer : le contact de la plante avec une spore, la germination de la spore, le stade de l'appressarium, la pénétration de l'hyphe à travers la cuticule et la paroi épidermique, le développement du mycélium (haustorium). Les fongicides agissent à l'un ou l'autre stade et ont

des modes d'action beaucoup plus diversifiés que les herbicides et les insecticides [15].

On distingue des fongicides qui agissent directement sur les parasites (in vitro) et des fongicides qui agissent indirectement, par l'intermédiaire des plantes hôtes [15].

Ces derniers, dépourvus de fongitoxicité in vitro, sont actifs in vivo et curatifs [15].

Ils agissent par l'intermédiaire des plantes hôtes. Leur activité peut être due :

- à un métabolite résultant de leur biotransformation,
- à une inactivation des métabolites, émis par les parasites et toxiques pour la plante, sans inhiber la croissance du champignon,
- à une stimulation des réactions de défense de la plante par les produits : c'est le cas du phoséthyl-aluminium (éthylphosphite d'aluminium), efficace contre les mildious sauf celui de la pomme de terre. Il stimule la production de substances fongitoxiques (phytoalexines) par la plante (terpènes et phénols par la tomate infestée par *Phytophthora capsici* ; stilbènes et flavonoïdes chez la vigne). Ces réactions n'apparaissent pas chez les plantes saines traitées et sont très atténuées chez les plantes infestées mais non traitées [15].

Parmi les fongicides à action directe, on distingue des multisites et des unisites. Les multisites agissent sur plusieurs sites biochimiques.

Ils représentent 80 à 90 % des fongicides utilisés et réagissent de manière non spécifique avec des constituants cellulaires soufrés ou aminés, ou encore comme des chélatants. Leur combinaison avec des cations métalliques ou avec des molécules à fonction thiol explique leurs actions perturbatrices sur le métabolisme des lipides (perméabilité membranaire), et celui des glucides (respiration et production d'énergie). Ils sont surtout actifs au stade de la germination (consommation des glucides et lipides de réserve dans les spores). Ils sont préventifs et présentent un risque toxique pour de nombreux êtres vivants. Ils n'induisent pas de résistance du fait de nombreux sites d'actions. Les unisites agissent sur un processus déterminé (site primaire) et

leur action est suivie d'une multitude de conséquences secondaires masquant l'effet primaire. Ces composés peuvent agir en perturbant la respiration, la biosynthèse de la mélanine ou celle des parois, agir comme des antimétabolites, agir par inhibition de l'adénosine-désaminase (formation de l'appressorium de certains mildioux). ou bien agir sur les membranes : action au niveau de la biosynthèse de l'ergostérol affectant la formation de l'haustorium (mode d'action de l'imazalil) [15].

3°) Action par ingestion et action par inhalation [26] :

Certaines substances possèdent la faculté d'engendrer par pénétration dans le système digestif ou le système respiratoire d'un être vivant, des altérations passagères ou durables d'une ou plusieurs fonctions de cet être vivant [26].

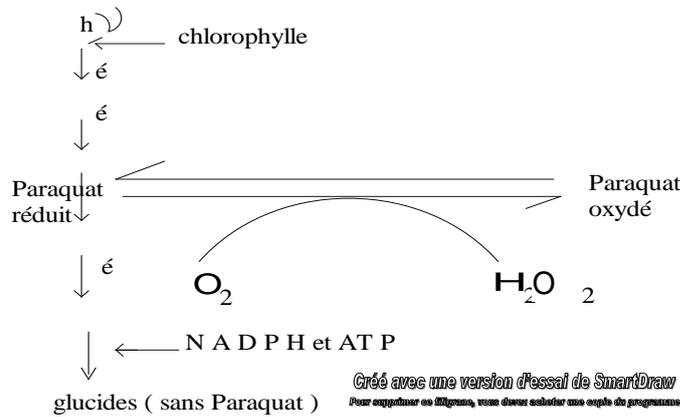
Le paraquat par exemple produit des oedèmes, des hémorragies et des fibroses après inhalation ou ingestion [32].

La toxicité du paraquat est due à sa capacité de former des radicaux libres. Elle est caractérisée par des effets pulmonaires, non seulement après exposition par voie pulmonaire, mais aussi par voie orale [32].

4°) Action par contact et action systémique :

- L'action par contact traduit la faculté que possède une substance d'engendrer par pénétration à travers l'épiderme ou la cuticule d'un être vivant, des altérations passagères ou durables d'une ou plusieurs fonctions de cet être vivant [26].

Le paraquat, par exemple, est actif par contact sur le feuillage. C'est un herbicide non sélectif. Il agit sur la photosynthèse en détournant le transfert d'électrons [15]. (voir schéma suivant)



Interaction avec les électrons photosynthétiques

Le produit réduit est réoxydé par réaction avec O_2 et peut entamer un nouveau cycle. L'eau oxygénée détruit les chloroplastes. Les traitements en fin de journée sont plus efficaces : en effet, on admet que l'herbicide rencontrant des chloroplastes peu actifs migre dès l'aube avec la sève et touche toutes les parties du végétal quand la lumière devient intense ; au contraire, s'il est appliqué le matin ou en plein jour, il rencontre des chloroplastes en pleine activité et produit de l'eau oxygénée qui tue les cellules sur place en laissant subsister les parties du végétal non touchées [15].

- L'action systémique traduit la capacité de diffusion, de certains pesticides, à l'intérieur du végétal [26]. C'est le cas du phoséthyl-aluminium.

5°) Synergisme :

Une substance peut, par sa présence, accroître l'activité biologique d'une autre substance [26]. C'est ainsi que l'action des pyréthrinoïdes est potentialisée par certains constituants identifiés de l'huile de sésame. Les synergistes possèdent le plus souvent un groupe méthylènedioxy comme le sésamex.

Ces synergistes retardent la dégradation des pyréthrinoïdes par inhibition des oxygénases qui la catalysent dans les microsomes [15].

Dans les pays tropicaux et subtropicaux, en pulvérisation, la deltaméthrine synergisée par le butoxyde de pipéronyl (1ppm), assure une protection des réserves de blé et de riz, pendant huit à dix mois, à la dose de 0,5 ppm. La dose doit être multipliée par deux en l'absence du produit synergisant. Leur mode d'action explique aussi pourquoi ces synergisants diminuent la vitesse d'acquisition de résistances, lorsqu'elles sont dues à une activation des

oxydases de détoxification. Le butoxyde de pipéronyl est malheureusement photolabile [15].

6°) Antagonisme :

C'est la réduction de l'activité biologique d'une substance par une autre substance [26].

Du point de vue écologique, on peut distinguer plusieurs modalités dans l'action des pesticides. Une première catégorie d'effets (effets démoécologiques) se traduit par un ensemble d'influences perturbatrices s'exerçant au niveau des populations de chaque espèce sensible à l'action de telle ou telle substance phytosanitaire. Les conséquences de ces effets sont immédiates et résultent de la toxicité aiguë de ces composés pour les espèces végétales et animales considérées. Elles se traduisent par la mortalité d'une certaine proportion des effectifs des populations contaminées. Une mortalité d'autant plus élevée que la dose appliquée sera plus forte. Le pesticide se comporte donc comme un facteur écologique indépendant de la densité et quels que soient les effectifs occupant un territoire déterminé, une concentration donnée du pesticide provoquera le même pourcentage de mortalité dans la population. Ces effets démoécologiques peuvent être différés. C'est le cas, par exemple, d'un pesticide qui se concentre dans la chaîne trophique jusqu'à atteindre, dans les proies dont se nourrit une espèce carnivore, le seuil critique à partir duquel se manifeste la toxicité chronique [39]. En effet, des pesticides qui ne se dégradent pas facilement sont véhiculés tout au long de la chaîne alimentaire et causent d'importants dommages chez les insectes, les insectivores, les oiseaux de proie et, finalement, les êtres humains [19].

D'autres actions plus complexes, qualifiées de biocénétiques, existent à côté de ces effets de natures démoécologiques plus ou moins limités aux populations des espèces sensibles aux pesticides. En effet, l'élimination d'un seul composant d'une communauté par l'action d'un pesticide, s'il représente une espèce dominante, peut provoquer des bouleversements biocénétiques [39]

I.1.2.2. Impacts socio-économiques et écologiques de la protection phytosanitaire dans les pays en voie de développement

L'emploi soigné des pesticides, tant pour l'agriculture que pour la santé publique, peut avoir des avantages socio-économiques importants pour les pays en voie de développement.

Ces pays qui disposent de peu de devises étrangères, doivent préférablement fabriquer des quantités croissantes de pesticides dans les installations de formulation implantées sur place. Cependant, il ne faudrait pas donner l'impression que les pesticides sont le seul moyen d'augmenter le rendement des récoltes, ni de réduire les pertes dues aux insectes, aux maladies et aux mauvaises herbes.

Ces pays doivent aussi tenir compte, dans l'application de la technologie chimique moderne, de la nécessité de l'information et de la formation pour employer cette technologie de sorte que l'argent dépensé soit aussi utile que possible sur le plan social [37] car, avec tous les avantages inhérents à l'emploi des pesticides, un certain nombre d'inconvénients ont été signalés, dont certains se révèlent aujourd'hui beaucoup plus graves que l'on ne l'avait initialement supposé. Tous résultent des particularités toxicologiques que présentent ces produits, mais les plus lourdes conséquences sont du domaine de l'écologie [39].

- **Coût et rentabilité de la lutte chimique face à la résistance aux produits chimiques.**

Certains ravageurs, avec le temps, acquièrent une résistance à ces pesticides qui, pour être efficaces, doivent dès lors être utilisés en quantités sans cesse supérieures. Eventuellement, de nouveaux pesticides doivent être mis au point (processus très coûteux). De plus, les ravageurs développent plus rapidement une résistance en climat tropical qu'en climat tempéré car les processus biologiques sont activés par les températures élevées. En 1984, on avait déterminé 447 insectes et acariens, 100 agents phytopathogènes, 55 variétés de

plantes adventices, deux espèces de nématodes et cinq espèces de rongeurs devenus résistants à des pesticides [19]. En 1996, un rapport de la FAO dénombrait 156 espèces d'insectes phytophages, des plus redoutables ayant acquis une résistance significative à un ou plusieurs groupes chimiques d'antiparasitaires. Il en existe aujourd'hui plus de 200. Ce problème revêt une importance d'autant plus considérable qu'une légère augmentation (quatre à cinq fois) des doses nécessaires pour obtenir un contrôle satisfaisant des populations de ravageurs suffit dans bien des cas à compromettre la rentabilité économique des traitements.

De plus, la tendance qu'ont les agriculteurs à augmenter les doses ou les fréquences des traitements en cas d'échecs, accroît inutilement les taux de résidus dans les sols et les végétaux. On assiste à la contamination des productions [39].

Ce recours exagéré aux pesticides est coûteux sur le plan économique et peut accroître la charge de l'environnement sans qu'il y ait rentabilité apparente [37].

- **La pollution de l'environnement et ses conséquences**

Parmi les diverses causes de contamination de l'environnement, les pesticides occupent une place prééminente et singulière. À la différence de tous les autres polluants, ils sont dispersés volontairement dans le milieu naturel afin de détruire certains parasites des animaux domestiques ou ceux de l'homme, ou dans l'espace rural pour détruire divers ravageurs des cultures [39]. Seule une faible proportion des pesticides répandus dans les champs atteint les organismes visés. La plus grande partie se perd dans l'air, le sol et l'eau causant des dommages importants aux organismes vivants. La faune et la flore aquatique y sont particulièrement sensibles [19].

La pollution de milieux naturels continentaux par les pesticides se traduit par diverses perturbations écologiques. Ces dernières résultent de la contamination des parties aériennes des végétaux et des sols par les résidus de traitements pesticides. Elles présenteront des conséquences néfastes pour les espèces et les biocénoses. On met souvent en cause le manque de sélectivité des pesticides

pour expliquer l'ampleur des effets écologiques. Bien que ce facteur intervienne de façon significative, il est aussi démontré que même un composé doté d'une action strictement spécifique sur une seule espèce de la biocénose pourrait induire de profondes modifications dans l'ensemble de l'écosystème. En effet, même si une espèce vivante est absolument insensible à un pesticide donné, ses effectifs peuvent fort bien régresser par suite de la disparition des végétaux ou des animaux victimes du traitement et qui lui servent de nourriture. Dans le même ordre d'idées, la destruction des plantes-hôtes par les herbicides élimine ipso-facto les insectes et autres invertébrés dont elles constituent l'habitat et qui leurs sont inféodés [39].

Toujours du point de vue des effets sur l'environnement, notons que les pesticides éliminent non seulement les organismes nuisibles aux cultures, mais aussi des organismes utiles tels que leurs ennemis naturels. L'incidence des attaques directes et indirectes des ravageurs peut augmenter, lorsque leurs ennemis naturels sont éliminés par les pesticides : c'est le phénomène de résurgence [19].

Les pesticides ne détruisent pas seulement les insectes entomophages, mais aussi les pollinisateurs également utiles, sinon plus que ces derniers : c'est le cas des abeilles et divers autres hyménoptères, des diptères qui jouent un rôle indispensable en butinant de nombreuses plantes cultivées dont la pollinisation (donc la récolte) serait inexistante en leur absence [39].

Ce qu'il faut surtout redouter c'est la bioaccumulation qui conduit à une amplification biologique de la pollution. En effet, tous les êtres vivants présentent, certes à des degrés divers, la propriété de pouvoir stocker dans leur organisme toute substance peu ou pas biodégradable. Le taux de concentration sera d'autant plus élevé que la substance sera moins rapidement métabolisable. Les organismes qui ont concentré telle substance toxique vont servir de nourriture à d'autres espèces animales qui l'accumuleront à leur tour dans leurs tissus. Il se produit de la sorte, de proche en proche, une contamination de toutes les chaînes trophiques de l'écosystème. Cette contamination initiée par les producteurs primaires conduit à une amplification biologique de la

pollution dans l'écosystème contaminé. La concentration du toxique dans les êtres vivants s'élèvera à chaque niveau trophique et, dans tous les cas, ce sont les prédateurs situés à l'extrémité de la chaîne alimentaire qui présentent les taux de contamination les plus élevés [39]. Outre la mortalité qui peut résulter de ce phénomène, une autre influence plus insidieuse et tout aussi néfaste pour l'espèce considérée résulte de la diminution du potentiel biotique [39].

Ces perturbations biocénologiques encore appelées «ruptures d'équilibres biologiques» se traduisent parfois, fait paradoxal en apparence, par un accroissement des effectifs de la population que l'on se propose d'éliminer.

Par ailleurs, d'autres conséquences écologiques de l'usage des pesticides se caractérisent par la pullulation d'espèces dont les populations étaient de densité assez faible avant le traitement. Celles-ci résultent soit de la disparition d'une espèce concurrente, aux exigences d'alimentation ou de nidification voisines, soit de l'élimination de ces prédateurs et parasites [39].

La plupart des conséquences écologiques des traitements pesticides ressortent d'actions indirectes qui se manifestent à plus ou moins long terme [39].

En effet, la pollution de l'environnement par les résidus de traitements pesticides provoque des intoxications chroniques chez un grand nombre d'espèces animales. Celles-ci peuvent produire de graves troubles physiologiques conduisant à la mort des individus contaminés.

Les perturbations des fonctions reproductrices sont prépondérantes, avec des conséquences démoécologiques tout aussi catastrophiques [39]. En effet, les intoxications chroniques peuvent affecter la natalité soit par une diminution de la fécondité intrinsèque (décroissance du nombre d'œufs pondus ou de jeunes par portée), soit par un amoindrissement de la vitalité des œufs et des jeunes, soit par la conjugaison de ces deux phénomènes. Toutes ces influences néfastes atténuent le potentiel biotique ou stérilisent complètement la population intoxiquée [39].

Il apparaît donc que le concept initial de l'action des pesticides est entièrement erroné. Les formules suivantes résument le problème des pesticides [39] :

- Pesticide \longrightarrow ravageur + ou – quelques effets secondaires

(concept initial de l'action des pesticides ou formule 1)

- Pesticide \longrightarrow ensemble de l'écosystème (formule 2)

En réalité, un pesticide, quel qu'il soit, provoque inéluctablement de profondes modifications dans l'ensemble de l'écosystème dans lequel on l'introduit. Son action n'est jamais univoque. Cela tient à un ensemble de particularités écologiques communes à l'ensemble de ces substances : spectre de toxicité étendu, dans la plupart des cas, tant pour les espèces animales que pour les espèces végétales (de la sorte, les dénominations de fongicides, herbicides et autres constituent autant d'abus, car elles restreignent de façon excessive le spectre d'action réel de ces substances, leur conférant dans la lettre une spécificité dont elles sont dépourvues) ; toxicité souvent élevée pour les homéothermes et pour les poïkilothermes. Ces produits agissent à des degrés divers sur tous les êtres vivants. Ils sont employés toujours contre des populations. Leurs effets sont indépendants de la densité, mais on ne les emploie que lorsque le niveau de population d'un nuisible atteint une valeur élevée. Les quantités utilisées sont en général nettement supérieures à celles qui seraient nécessaires pour détruire le ravageur (surcharge volontaire, traitement dit « d'assurance », etc.).

Les surfaces sur lesquelles on les disperse sont très considérables. Plusieurs d'entre elles peuvent persister dans le sol des mois ou des années durant [39]. La stabilité des pesticides présente pour corollaire diverses conséquences qui aggravent les problèmes inhérents à ce type de pollution. Leur dispersion s'effectue bien au-delà des agro-écosystèmes dans lesquels ils sont utilisés et outre les ruptures d'équilibres biologiques dues à l'absence de sélectivité de ces substances et à d'autres particularités, leur toxicité soulève des problèmes d'hygiène publique [39].

La pollution par les pesticides des diverses productions végétales et animales (légumes, fruits, lait, etc.) impose l'établissement des niveaux de tolérance (seuils maximaux de résidus admissibles dans les produits alimentaires destinés à la consommation humaine). Certes, ces tolérances sont sévèrement calculées. Toutefois, les consommateurs souhaiteraient que l'on évite

d'incorporer à leur nourriture quotidienne des substances dont on peut tout au moins affirmer qu'elles ne sont pas favorables à leur santé [39].

Plusieurs risques accompagnent l'utilisation des produits phytosanitaires. Leur utilisation ne doit donc se faire qu'en cas de nécessité, en respectant certaines indications notamment les doses et les délais d'utilisation avant la récolte car ces produits phytosanitaires sont dangereux pour l'homme et l'environnement [8].

Le danger réside surtout dans le fait que les agriculteurs commencent à considérer les pesticides comme leur seule solution, surestimant leur utilité et sous-estimant leurs inconvénients [19].

Il est donc nécessaire de les informer ou de leur rappeler l'existence d'autres méthodes efficaces de protection des cultures, et de les former à une utilisation judicieuse des pesticides [19].

I.1.2.3. Alternatives à la lutte chimique

Dans la plupart des systèmes de production actuels, les mécanismes naturels de régulation des populations de ravageurs et d'autres organismes ont été perturbés ou partiellement remplacés par des mécanismes artificiels tels que l'usage de substances chimiques et médicamenteuses. Dans ces conditions « non naturelles », l'abandon des produits peut entraîner des pertes considérables de production. Or leur utilisation est souvent vecteur de problèmes de santé, de pollution et de perturbation des équilibres écologiques. À ce propos, l'intérêt grandit pour des méthodes pouvant remplacer les produits chimiques dans le contrôle des ravageurs, ainsi que pour des méthodes de lutte intégrée permettant de réduire l'utilisation des pesticides chimiques [19].

I.1.2.3.1. La lutte biologique

C'est une forme de lutte non polluante. Elle s'inspire des équilibres biologiques qui existent dans un écosystème donné [12].

Elle utilise les relations antagonistes existant entre deux ou plusieurs populations d'êtres vivants [27]. On peut citer par exemple les antagonismes observés entre des agents de maladies de plantes maraîchères et des champignons ou insectes. Il s'agit notamment du contrôle de *Æcidium habunguense* par *Tuberculina sp.* et du parasitisme des écidies de cette même rouille par les larves de *Mycodiplosis* [12]. Cependant, outre l'identification des deux protagonistes, de longues et minutieuses études sont parfois nécessaires. Il s'agit de contrôler les prédispositions d'un organisme à dominer un autre dans les conditions écologiques où ils seront confrontés [12].

Pour assurer le succès d'une telle méthode de lutte, les organismes choisis doivent ajouter d'autres caractéristiques à cette qualité antagoniste. Ils doivent être stables, se prêter à une multiplication industrielle et être actifs, si possible, sur plusieurs espèces pathogènes. Ils doivent aussi être compatibles avec les autres techniques de protection (froid, fongicides, CO₂, etc.), et surtout être inoffensifs pour le consommateur [27].

Par ailleurs, la lutte biologique contre les insectes nuisibles consiste à détruire ces derniers en utilisant rationnellement leurs ennemis naturels (animaux ou végétaux). Ces ennemis peuvent être des prédateurs détruisant une proie en l'attaquant directement ou bien des parasites dont les larves se développent dans les individus de l'espèce « hôte » ou sur les insectes eux-mêmes [16].

Ils sont très nombreux : on connaît aujourd'hui un millier de microorganismes pathogènes qui sont des ennemis naturels des insectes.

Le principe de la lutte contre des insectes par d'autres insectes est connu depuis longtemps, mais des chercheurs pensent qu'il pourrait être davantage utilisé [16].

I.1.2.3.2. La protection intégrée

Cette terminologie s'applique à une nouvelle forme de stratégie proposée en alternative à la lutte chimique systématique [12], car aujourd'hui encore près de 40% de la production agricole possible se perd sous l'effet conjugué des parasites, des mauvaises herbes et des maladies [5].

Les produits phytosanitaires peuvent contribuer à diminuer ce taux de perte inquiétant. Mais leur utilisation abusive et irrationnelle peut avoir de très graves conséquences (pollution des eaux, risques d'accidents par les résidus des pesticides dans les denrées alimentaires, dangers pour les utilisateurs, etc.).

D'où la nécessité de concevoir leur utilisation dans le cadre d'un programme de lutte intégrée associant toutes les méthodes disponibles, pour en tirer le meilleur profit [5].

La lutte intégrée vise le maintien des populations de ravageurs, d'agents pathogènes ou de mauvaises herbes en deçà de leur seuil de nuisibilité. Elle fait appel à différentes méthodes de lutte : pratiques culturales, résistance variétale, traitement chimique, lutte physique ou biologique.

Les objectifs visés dans cette lutte intégrée peuvent être d'ordre écologique. C'est le cas dans les pays du Nord où cette lutte intégrée s'est développée surtout pour réduire les effets non intentionnels des pesticides tels la résistance, la pollution de l'environnement, les effets sur la faune et la flore, la contamination des produits agricoles. Ils peuvent aussi être d'ordre économique (cas des PVD dans lesquels la protection de l'environnement constitue un objectif secondaire). C'est ainsi qu'en Asie, un programme de lutte intégrée contre les ennemis du riz a accru les rendements et a permis d'économiser 50 % du prix des pesticides utilisés avant le lancement du projet [5].

La réussite d'un programme de lutte intégrée repose sur certains principes établis lors de son élaboration, de sa mise en place et de sa réalisation. Il s'agit notamment de l'existence d'une volonté politique nationale ou régionale en matière de lutte intégrée concernant aussi bien les cultures vivrières que les cultures de rente, de l'encouragement de la recherche locale, du transfert des résultats de la recherche aux agriculteurs et de la formation de tous les acteurs du développement agricole (enseignants, chercheurs, vulgarisateurs, agriculteurs et distributeurs des produits phytosanitaires) [5].

I.2. REGLEMENTATION ET CONTRÔLE DES PESTICIDES ET DE LEURS RESIDUS DANS LES PRODUITS ALIMENTAIRES

I.2.1. Etablissement d'une méthode de réglementation [37]

L'établissement d'une méthode, en ce qui concerne la réglementation des produits phytosanitaires, est une nécessité car des pesticides appropriés, utilisés correctement et en temps voulu peuvent être très importants pour l'agriculture, en particulier dans les pays où le climat favorise le développement rapide des ennemis des cultures. En revanche, les mauvaises méthodes d'application et l'emploi de pesticides inappropriés peuvent être très dangereux ou causer des dommages considérables [37].

Par ailleurs, le rapport bénéfices / risques qui accompagne l'utilisation des produits phytosanitaires peut varier considérablement d'un pays à un autre.

Par conséquent, dans un monde idéal, chaque pays où on applique des pesticides aurait une méthode de réglementation convenablement appliquée. Le strict minimum est que des chimistes analystes qualifiés veillent à la qualité des produits mis sur le marché et examinent si les conditionnements et les étiquettes sont adéquats. Ils agiraient lorsque les normes et les conditions minimales de sécurité ne sont pas respectées [37]. Les normes d'acceptation d'un pesticide dans un pays industrialisé à climat tempéré, possédant des terres fertiles en abondance et une technologie agricole avancée, ne seront pas nécessairement applicables dans un autre pays différant par les pratiques culturelles, le climat et l'économie. En effet, les réglementations ne peuvent pas être purement et simplement transférées d'un pays à un autre. D'ailleurs, les experts n'ont pu s'entendre sur une loi type.

C'est seulement quand les données transférées sont complétées par des données spécifiques au pays en cause (par exemple efficacité contre les ennemis des cultures dans le pays, différences touchant l'exposition des travailleurs, variations climatiques) que l'on peut prendre des décisions adéquates quant à la réglementation avec une dépense minimale de ressources nationales [37].

L'établissement d'une méthode de réglementation doit répondre à plusieurs exigences. Parmi ces exigences, on peut citer la définition des objectifs de protection. En effet, l'établissement d'une méthode de réglementation doit répondre à un souci de protection des utilisateurs, de l'environnement et du consommateur [37].

La réalisation d'un tel objectif passe nécessairement par le respect des règles de bonnes pratiques agricoles (BPA) et de la réglementation des résidus de pesticides dans les produits agricoles [37].

I.2.2. Réglementation, législation et contrôle

I.2.2.1. Contrôle, réglementation et législation des pesticides au Sénégal

Au Sénégal, le contrôle scientifique et technique s'effectue dans des laboratoires dont les plus importants sont ceux des instituts de recherche agricoles tels que l'ISRA et l'IRD et particulièrement ceux du CERES LOCUSTOX. Par contre, le contrôle administratif est assuré essentiellement par la DPV, la direction des douanes, les forces de sécurité, l'Institut Sénégalais de Normalisation.

L'approbation de vente et d'utilisation d'un pesticide (homologation) est du ressort des autorités nationales qui, après examen des données scientifiques complètes, montrent que le produit est efficace pour les usages prévus et ne présente pas de risques pour la santé humaine et pour l'environnement. Cependant, la délivrance des actes d'homologation et d'Attestation Provisoire de Vente (A.P.V) est du ressort du Comité Sahélien des Pesticides et ces actes ne sont valables que s'ils sont signés par le Ministre coordinateur du CILSS. Ils sont délivrés pour des formulations de pesticides dont les matières actives figurent sur la liste commune tenue par le CSP.

Des arrêtés ministériels et des lois ont aussi été promulgués en matière de produits phytosanitaires :

- Arrêté n° 04747 du 22 Avril 1971 portant sur l'emballage [41] ;
- Arrêté n° 8322 du 7 Août 1973 portant sur l'autorisation provisoire de vente [41] ;

- Loi n° 84-14 du 2 Février 1984 relative au contrôle des spécialités agropharmaceutiques [41] ;
- Arrêté n° 7780 du 19 Juillet 1990 portant sur les conditions de distribution et de vente des produits agropharmaceutiques [41].

I.2.2.2. Les bonnes pratiques agricoles [37]

La FAO définit, une bonne pratique agricole dans l'emploi des pesticides, comme étant l'usage officiellement recommandé ou autorisé de ceux-ci, dans les conditions de la pratique, à tout stade de la production, du stockage, du transport, de la distribution et du traitement des denrées alimentaires ou autres marchandises agricoles. Cet usage est celui qui est conforme aux procédures approuvées par les autorités compétentes, notamment en ce qui concerne le type de formulation, la fréquence et le taux des applications, les intervalles à respecter avant la récolte [37].

Ces pratiques peuvent varier d'une région à une autre ou à l'intérieur d'une même région, compte tenu des différences de conditions écologiques qui peuvent apparaître [37].

Ces usages prennent en compte les quantités minimales nécessaires pour arriver à une destruction adéquate, les pesticides étant appliqués de façon à laisser aussi peu de résidus qu'il est pratiquement possible et toxicologiquement acceptable » [37].

L'application des pesticides est surtout un problème d'éducation qui sort du cadre des méthodes de réglementation. Cependant, de bonnes indications pour l'emploi sont essentielles pour assurer la conformité avec les normes officielles d'utilisation [37].

I.2.2.3. Normes et directives

Un pesticide peut avoir été utilisé à une ou plusieurs périodes : avant la plantation, au cours de la croissance, la récolte, la manipulation ou le stockage du produit de la culture [32].

Des effets indésirables concernant la santé humaine et/ou l'environnement accompagnent souvent l'application de ces produits. La principale source d'inquiétude pour la santé publique demeure l'ingestion de résidus de pesticides dans la nourriture, qui met en cause un grand nombre d'individus sur une longue période [32].

Ainsi, pour protéger le consommateur, des normes ont été établies, sous forme de tolérances ou plus exactement, sous forme de « limite maximale résiduelle » (LMR). Ces normes indiquent les niveaux maximums autorisés dans chaque denrée pour laquelle le pesticide a été susceptible de laisser des résidus après utilisation [32]. Le but étant d'empêcher l'absorption par le consommateur de produits agricoles contenant des quantités excessives de résidus de pesticides.

La liste établie par la commission du « Codex Alimentarius » donne d'excellentes directives pour déterminer les maximums admissibles pour ces résidus et l'établissement d'intervalles adéquats avant la récolte (c'est à dire du temps qui doit s'écouler entre la dernière application d'un certain pesticide et la moisson) assurerait que les maximums ne seraient pas dépassés. Par conséquent, ce point doit figurer en bonne place dans les modes d'emploi [37]. Des limites sont également fixées par la commission du « Codex Alimentarius » pour les produits exportés. En principe, le problème est le même que celui de la protection du consommateur. Il s'agit d'empêcher la présence de niveaux inacceptables de résidus de pesticides dans les marchandises fournies par l'agriculture, dans le but de protéger les consommateurs et de couvrir les intérêts de l'exportation [37].

En effet, au niveau national, après étude approfondie du rapport bénéfices / risques, on peut décider de permettre un niveau plus élevé, pourvu qu'il ne dépasse pas les limites de la sécurité toxicologique. Par contre, pour l'exportation, les limites fixées ne doivent jamais être dépassées. Sinon, les marchandises peuvent être refusées par le pays importateur, au motif que les niveaux de résidus acceptés internationalement ont été dépassés [37].

Notons à ce propos que, le code de déontologie du commerce international des denrées alimentaires, par son article 5 relatif aux dispositions particulières, stipule qu'en matière de normes alimentaires, il faut élaborer et appliquer des normes alimentaires nationales appropriées et adéquates. Mais la meilleure façon d'uniformiser la protection des consommateurs et d'assurer une commercialisation ordonnée des denrées alimentaires consiste à accepter les normes alimentaires élaborées par la commission du « Codex Alimentarius » ou à adapter les normes nationales à ces recommandations internationales [13].

Ce même article du code de déontologie du commerce international stipule qu'en matière de résidus de pesticides, « les limites pour les résidus de pesticides présents dans les aliments devraient tenir compte des limites internationales maximales recommandées pour les résidus de pesticides et élaborées par la commission du Codex Alimentarius » [13].

Dans de nombreux pays, la réglementation relative au contrôle des produits alimentaires contient des listes de limites maximales de résidus admissibles dans les aliments ou les cultures vivrières. Dans les pays où il n'a pas encore été établi de réglementation détaillée pour les produits alimentaires, les travaux de la commission du « Codex Alimentarius » constituent une source précieuse de tolérances maximales pour les résidus, négociées au niveau international [13].

Des négligences sur le marché ou sur le terrain nuisent à la réputation des pesticides et ont des effets nuisibles sur la production agricole et sur la santé publique [37].

Les meilleures garanties restent la prise de conscience de l'importance de pratiques correctes, le respect des normes minimales acceptables et l'existence d'une autorité qui peut et veut agir rapidement contre les délinquants dans l'intérêt de l'utilisateur des produits, des consommateurs et de l'environnement [37].

I.3. L'ANALYSE DES PESTICIDES ET DE LEURS RESIDUS

I.3.1. Les notions de résidus de pesticides et LMR

Le terme résidu de pesticide désigne toute substance présente dans un produit alimentaire destiné à l'homme ou aux animaux, à la suite de l'utilisation d'un pesticide [15]. Ces résidus sont recherchés pour leur toxicité aiguë ou chronique, leur action tératogène et cancérigène vis à vis de l'homme [36].

Pour la sécurité de ce dernier, l'utilisation des produits phytosanitaires est assortie de la limite maximale de résidus qui peuvent subsister sur le végétal lors de sa récolte. Ces limites sont établies sur la base de règles de bonnes pratiques agricoles et tiennent compte du régime alimentaire des groupes de populations concernées et de la toxicité spécifique de chaque produit de traitement. Elles sont données pour les fruits et légumes ni lavés, ni épluchés, et une marge de sécurité importante est associée à ces valeurs limites. Par conséquent, un dépassement ponctuel de celles-ci ne saurait nécessairement présenter un risque pour la santé des consommateurs. En revanche, il traduirait le non-respect des pratiques agricoles [25].

La recherche de résidus concerne les produits destinés à la consommation (il est inutile, la plupart du temps de doser les résidus dans les plantes ornementales).

C'est un travail long et difficile car les métabolites sont, le plus souvent, en très petite quantité [15].

Trois étapes sont nécessaires : l'extraction, la purification, et l'identification (accompagnée ou non d'un dosage quantitatif) [15]. L'extraction par solvant élimine l'eau et les substances gênantes dissoutes. En outre, la réduction du volume de l'extrait par évaporation avant l'analyse constitue un moyen simple de concentrer les produits à doser, et donc d'améliorer leur sensibilité [38].

L'identification se fait par les méthodes habituelles d'analyse structurales : masse HRMN, plus rarement UV, IR, RMN multinoyaux [15].

Les méthodes d'analyse employées sont très variées [15].

I.3.2. Les différentes méthodes d'analyse des pesticides et de leurs résidus

Plusieurs méthodes sont utilisées pour analyser les pesticides et leurs résidus.

I.3.2.1. La méthode titrimétrique [41]

Elle est encore appelée méthode de la méthylamine totale combinée. Elle consiste à titrer la méthylamine en solution dans l'acide borique par de l'acide chlorhydrique. Son inconvénient majeur est la possibilité d'interférence de tout produit susceptible de libérer une base volatile par hydrolyse basique [41].

I.3.2.2. Les méthodes spectroscopiques [2,41]

C'est l'ensemble des méthodes spectrophotométriques (de masse, d'absorption UV / Vis et infrarouges), la colorimétrie et la fluorimétrie.

Ces méthodes sont utilisées pour analyser des résidus de pesticides.

Elles présentent un défaut de sensibilité et nécessitent une purification délicate et une séparation des différentes composantes à analyser [41].

Les spectres d'absorption s'obtiennent de manière automatique à l'aide de spectrophotomètres dans lesquels il suffit d'introduire l'échantillon. Le spectre s'inscrit sur un tambour dont la rotation correspond au balayage d'un certain domaine de longueur d'onde. Les longueurs d'onde, qui constituent les abscisses du spectre, sont imprimées à l'avance sur le papier qui entoure le tambour. Les déplacements de la plume sont proportionnels à l'intensité de l'absorption [2].

Les bandes d'absorption observées dans l'ultraviolet correspondent à la présence dans la molécule de groupements non saturés. Le reste de la molécule (chaînes saturées) a peu d'influence sur le spectre d'absorption, et tous les composés possédant un groupe non saturé déterminé ont des spectres très voisins.

Les spectres d'absorption dans l'ultraviolet ne sont pas « individuels », mais « fonctionnels ».

Les domaines de longueur d'onde où on effectue le plus couramment des mesures sont :

- l'ultraviolet : entre 200 et 400 nm
- le visible : entre 400 et 700 nm [2].

I.3.2.3. Les méthodes enzymatiques [41, 10]