

INTRODUCTION

Depuis longtemps l'homme mène une lutte continuelle contre les ennemis qui lui disputent ses sources de nourriture, ravagent ses cultures, s'attaquent à sa forêt à son cheptel et à lui-même. Parmi ces divers fléaux, on compte les insectes nuisibles, les maladies et les mauvaises herbes.

Certains insectes transmettent les maladies des végétaux, détruisent les légumes et les fruits ; d'autres infestent les céréales stockées.

Le contrôle de ces insectes nuisibles en agriculture peut être effectué de diverses manières dont l'utilisation des pesticides.

Les pesticides jouent un rôle essentiel pour satisfaire les besoins alimentaires et remédier aux périodes récurrentes de pénuries alimentaires (ZWEIG G et ASPELIN A L .1975). Leur utilisation est de plus en plus fréquente et ils présentent des risques très importants pour la vie des hommes.

Sur le plan agricole on note une pollution des produits végétaux par suite de la persistance de résidus toxiques résultants de divers traitements (ROUBERT ,1994 ; MOHAMED, 1995).

Les pesticides déposés sur les végétaux peuvent s'accumuler dans certaines parties et causer des troubles graves lors de leur consommation.

L'opinion publique est inquiète devant les problèmes de sécurité sanitaire des aliments notamment dans les pays développés. Les consommateurs, extrêmement sensibilisés, attendent des institutions qu'elles mettent en place les dispositions réglementaires assurant au mieux la protection de leur santé et des professionnels qu'ils démontrent la conformité de leurs pratiques (ABIOLA F. A. ; 2003).

Au Sénégal, les produits chimiques (les pesticides, les produits chimiques industriels et les produits chimiques de consommation etc.) occupent une grande partie des activités économiques du pays. Leur utilisation est variée et va des secteurs de l'industrie, de l'agriculture, de la pêche à la consommation courante.

Dans les vingt dernières années, divers accidents liés aux produits chimiques (accidents dans l'industrie, dans l'agriculture) ont été recensés au Sénégal. Ces divers accidents à travers le territoire national, ont entraîné la mort de personnes et d'animaux ou des problèmes sérieux pour l'environnement et la santé.

Les problèmes posés par les produits chimiques se situent depuis leur production, leur importation, jusqu'à l'élimination.

Il devient donc absolument nécessaire et urgent de créer une structure commune capable de gérer correctement et efficacement les produits chimiques afin d'arriver à un niveau de développement agricole, industriel durable et de protection de l'environnement et de la santé.

C'est dans ce sens que nous avons décidé d'étudier les résidus de quelques pesticides dans des céréales, des fruits et des légumes au Sénégal. Pour la réussite de ces travaux nous avons procédé après un échantillonnage de quelques produits de légumes et de céréales à l'étude chromatographique puis spectrophotométrique de leurs extraits mais aussi des standards de pesticides que sont : le Furadan (Carbofuran), le Glyphosate, la Cyperméthrine et l'oxychlorure de cuivre.

Ce travail est ainsi divisé en trois parties dont une première partie réservée à la recherche bibliographique, une deuxième partie aux matériels et aux méthodes employées et en fin une troisième partie réservée aux résultats et aux discussions.

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I. Les produits maraîchers

I.1 Les légumes

La production de légumes au Sénégal tels que l'oignon, la patate douce et le chou pomme sont respectivement de 9 tonnes, 696 tonnes et 41892 tonnes en 2001 (SIDIBE R., 2004). Celle-ci espère augmenter pour couvrir les besoins du pays.

Ce qui montre l'importance des cultures maraîchères au Sénégal et la nécessité de mettre en œuvre tous les moyens disponibles pour arriver à cette fin.

Les espèces cultivées varient selon les régions et les saisons :

Au Sénégal on a deux types de production maraîchères, l'une de contre saison ou saison sèche dominée par la culture des légumes tels que l'oignon, la patate douce, le chou pomme et l'autre pendant la saison des pluies. Dans ce contexte les problèmes phytosanitaires constituent souvent un des soucis majeurs du maraîcher, problèmes aggravés par l'introduction de variétés souvent très productives mais plus sensibles aux divers ravageurs locaux (COLLINGWOOD E. F ; 1981)

I.2 Les fruits

Les moyens chimiques disponibles pour la protection des fruits sont nombreux et très variés. Ils agissent directement soit sur la physiologie des fruits soit sur les microorganismes de dégradation.

La liste des molécules actives actuelles n'est pas close car l'évolution des recherches peut en toute certitude nous promettre d'autres. Ces produits sont bien souvent d'un emploi aisé et de moindre coût que les autres moyens de protection des fruits et leur qualité a abouti à réduire le taux de résidus à des niveaux extrêmement faibles. (LAVILLE; E.1983)

Parallèlement l'utilisation de moyens chimiques de protection entraîne éventuellement la présence de traces résiduelles de pesticides dans les fruits.

Cette présence n'a pas la même valeur selon que les fruits sont consommés avec leur peau ou systématiquement épluchés (LAVILLE; E.1983)

Très tôt, une législation scrupuleuse a été établie afin de concilier le respect de la santé des consommateurs avec les impératifs de conservation et de qualité des denrées. Elle est devenue plus sévère avec l'amélioration des techniques d'analyse et de détection des résidus dans les aliments.

I.3 Les ennemis des cultures maraîchères

Les cultures sont victimes de pullulations des ravageurs de différentes natures qui entraînent des pertes néfastes. Il est aussi remarquable de constater que si les conditions sont en général favorables à la rapidité de la croissance de la plante, elles le sont également pour celle des ennemis. La défense de ces cultures est un grave problème pour le maraîcher dans le milieu traditionnel. L'exploitant éprouve de nombreuses difficultés ne serait-ce que dans la détermination des maladies ou des parasites.

Le tableau suivant montre les propriétés des pesticides étudiés, les cultures attaquées et les différents ravageurs.

Tableau1 : propriétés des pesticides étudiés, les cultures attaquées et les différents ravageurs (DIALLO Kh, 1994).

Famille chimique	Nom commercial	Matière active (m.a)	Concentration de m.a	Toxicité	Type De formulation	Type de culture affectées	Agents pathogène ou ravageurs visés
carbamates	Furadan	Carbofuran	95%	Très dangereux	Granulé (GR)	Maraîchage Maïs, Riz, Arachide	Insecte du sol, nématodes, acariens, vers blancs, etc.
Pyrethinoïde	cypriote	Cyperméthrine	50g /l	Modérément dangereux	Concentré Emulsifiable (EC)	maraîchage	Lépidoptères, Coléoptères, Hémiptères
Cupriques	cuprosan	Cuivre de l'oxychlorure de cuivre	50%	Légèrement dangereux	Poudre mouillable (WP)	Pomme de terre, Tomate, Piment,	Bactéries, Mildiou, Xanthomonas,
Amino phosphonate	Callix-combi	Glyphosate	60g/l	Modérément dangereux	Suspension Concentrée (SC)	Maïs,	Graminée, Dicotylédones

II. Présentation des pesticides

II.1 Définition des pesticides

Les pesticides sont définis comme tout produit chimique ou association de produits chimiques destiné à repousser, détruire ou combattre les ravageurs, les vecteurs de maladies humaines ou animales et les espèces indésirables de plantes ou d'animaux nuisibles ou causant des dommages au cours de la production, stockage, transport, transformation ou commercialisation des denrées alimentaires, produits agricoles, du bois, ou des aliments pour animaux (MEPD, DEEC ; 2002)

Les pesticides encore appelés produits phytosanitaires, agro pharmaceutiques ou antiparasitaires sont aussi utilisés pour l'assainissement des locaux et des matériels utilisés pour l'élevage des animaux domestiques. Ils exercent une action physiologique sur la croissance des végétaux et sur le sol.

Du point de vue chimique, un pesticide est un produit chimique composé d'une ou d'associations de matières actives, de diluant ou chargé d'adjuvants qui peuvent augmenter les effets toxiques du produit. (DIATTA F, 1997)

Les pesticides sont des substances utilisées dans la lutte contre les ennemis des plantes. Ils peuvent être insecticides (contre les insectes nuisibles), fongicides (contre les champignons pathogènes), herbicides (contre les mauvaises herbes), rodenticides (contre les rongeurs), avicides (contre les oiseaux), piscicides (contre les poissons) et nématicides (contre les nématodes). Les plus utilisés sont les insecticides, les fongicides et les herbicides. Ils se présentent sous forme de liquides, de poussières, de poudres à diluer, d'aérosols ou de granules (DÜMMLER C, 1993).

Par exemple, le Sénégal produit 1000 tonnes/an de phytopoudre (méthyl-acétate, méthyl-parathion, etc.) ; importe 780.000 tonnes /an de soufre, et utilise en moyenne 1000 tonnes de pesticides par an dans le seul secteur de l'agriculture. (MEPD, DEEC ; 2002)

II.2 Classification des pesticides

Les pesticides sont répartis en différents groupes selon la nature des cibles auxquelles ils sont destinés (NDIAYE I., 2004).

II.2.1 Les herbicides

Les herbicides sont des produits chimiques aux structures chimiques complexes. Bien que chaque produit ait ses propriétés particulières, les herbicides d'une même famille présentent des structures chimiques semblables et de nombreuses caractéristiques communes (Hugh Martin, 2000).

Les herbicides sont des pesticides utilisés pour la destruction de toutes les plantes jugées indésirables comme les adventices des cultures ou bien encore comme défoliants en sylviculture (SCHOFIELD CORYELL ; 2002).

On en distingue plusieurs groupes selon leur famille chimique :

a) Les triazines

Ce sont des produits chimiques ayant une structure aromatique avec trois carbones et trois azotes. L'activité herbicide s'exerce par le blocage de la photosynthèse des plantes (NDIAYE I., 2004).

Les Triazines migrent seulement dans le xylème. Les lésions se manifestent après la sortie des cotylédons des premières vraies feuilles. Elles provoquent le jaunissement du bord ou de la pointe des feuilles et le jaunissement des zones internervaires chez les dicotylédones. Les feuilles les plus âgées et les plus grandes sont atteintes en premier. Les tissus foliaires lésés finissent par brunir et mourir. Les plantes ont tendance à développer une résistance aux triazines, ce qui peut poser un problème agronomique (Popov V.H et al; 2000). L'activité herbicide s'exerce par le blocage de la photosynthèse des plantes. Les triazines ont un effet algicide (tueur d'algue) au même titre que le sulfate de cuivre, ce qui entraîne une

sédimentation accrue dans les plans d'eau et peut masquer l'eutrophisation dans certaines zones particulièrement contaminées (DRAF, 1999).

b) Les carbamates

Cette famille est constituée de produits peu toxiques avec une activité herbicide qui s'exerce par une perturbation de la division cellulaire.

c) Les sulfonylés

Ce sont des substances très réactives à faible dose et peu toxiques. Parmi elles on peut citer les triasulfurons.

d) Les ammoniums quaternaires

Ce sont des substances très solubles dans l'eau à cause de la présence de l'ammonium quaternaire. Ils sont très toxiques et peu sélectifs. Ils perturbent le processus de photosynthèse des végétaux et ils ont une grande rapidité d'action :

- Le diquat et le paraquat agissent sur le processus de photosynthèse de végétaux et sont non sélectifs.
- Le difenzoquat agit sur la croissance et est sélectif.

e) Les acides phenoxyalcanoïques

Cette famille est constituée de substances possédant une action sélective et sont peu toxiques. Ils détruisent les plantes indésirables des cultures céréalières et des plantations d'arbres fruitiers en provoquant une croissance anarchique des organes. On peut citer parmi eux le 2,4-D (NDIAYE I., 2004).

II.2.2 Les Insecticides

Selon le dictionnaire Larousse ce sont des produits utilisés pour détruire les insectes nuisibles. Ils sont de plusieurs sortes :

a) Les organochlorés

Ils représentent les insecticides de la première génération avec comme tête de file le DDT qui a été efficace dans la lutte contre les moustiques vecteurs du paludisme. Ils sont très persistant et peuvent s'accumuler dans le sol, les plantes et les graisses. Ainsi ils sont parfois décelés dans les denrées alimentaires (viande, lait, fromage, légumes, etc.) (NDIAYE I., 2004).

b) Les organophosphorés

Ils sont plus toxiques mais moins persistants que les organochlorés. Leur processus de dégradation sous l'effet du soleil et de la pluie en substances moins toxiques comme l'acide phosphorique est plus rapide. Ils ont une bonne sélectivité et une durée d'efficacité plus faible (DIATTA F, 1997)

Leur activité insecticide est liée à l'inhibition de l'acétylcholinestérase qui est une enzyme jouant un rôle important dans le mécanisme de transmission de l'influx nerveux à travers l'organisme, ils agissent aussi par contact et par ingestion sur le système nerveux des ravageurs (DRAF, 1999)

c) Les carbamates

Ils ont une action insecticide et toxique similaire à celles des organophosphorés et exercent moins d'effets nocifs sur les poissons et les oiseaux que les organophosphorés.

II.2.2.4 Les pyréthrines et les pyrethinoïdes

Ce sont des produits de contact qui se dégradent facilement et qui ne laissent pas de résidus toxiques. Ils possèdent une forte activité insecticide conduisant à la réduction des doses. Ils ont aussi une faible toxicité et une bonne sélectivité. Ils sont parfois présents dans les tablettes anti moustiques utilisés dans les maisons. (S.H.P.A, 2005)

II.2.3 Les fongicides

Ce sont des molécules servant à lutter contre champignons.

Ils existent sous deux formes :

II.2.3.1 Les fongicides systémiques

Ils se répandent dans toute la plante et peuvent protéger les zones aspergées comme les zones non aspergées, on donne l'exemple suivant :

Les benzimidazoles

Ils sont très actifs pour le traitement de plusieurs maladies de plantes mais surtout pour la conservation des fruits comme l'orange, la banane, les melons, les pommes, etc.

II.2.3.2 Les fongicides non systémiques

Ils agissent uniquement au niveau des parties traitées de la plante, on peut citer :

- Les dithiocarbamates

Ils sont utilisés pour le traitement des céréales, des tomates et de la pomme de terre. Ils possèdent aussi une faible persistance et une bioaccumulation dans les chaînes alimentaires.

II.3 Toxicité des pesticides

Une substance est qualifiée de toxique lorsque après pénétration dans l'organisme à une dose élevée en une seule fois ou encore en plusieurs fois très rapprochées ou par petites doses longtemps répétées, provoquent de façon passagère ou durable des troubles qui peuvent conduire à la mort (Coly O. ; 2000)

Ces troubles sont appelées intoxication et peuvent provenir de l'altération de certaines fonctions de l'organisme (Fabre ; 1966).

La toxicité peut aussi être définie par l'ensemble des propriétés physiologiques ou biologiques qui font qu'un produit chimique puisse endommager ou altérer un organisme vivant par des moyens autres que mécaniques (G.I.A.F.P ; 1989).

Le degré de toxicité des pesticides est étudié sur des rats de laboratoire au moyen de la DL_{50} . Cette DL_{50} est une caractéristique de la toxicité aiguë : c'est la quantité de pesticides ingérée nécessaire pour provoquer la mort de 50 pour cent des rats participant à une expérience au laboratoire (Bosseret J.PH. ; 2000).

En effet nous devons aussi noter que la DL_{50} ne permet pas de mesurer le danger réel que présente les pesticides. Ainsi, ces expériences sont faites sur des animaux de laboratoire donc loin des conditions réelles auxquelles l'homme peut être soumis (Bosseret J.PH.; 2000).

La toxicité peut aussi se manifester à long terme, il faut aussi distinguer la toxicité des pesticides pour une dose absorbée en une fois et celle qui résulte d'absorptions répétées.

Suite aux nombreuses constatations faites sur le terrain après les épandages insouciants de pesticides toxiques effectués ces 20 dernières années, les scientifiques ont mis en évidence trois types d'effets de ces produits sur la faune et l'homme (Bosseret J.PH. ; 2000) :

- des effets cancérogènes provoquant des tumeurs
- des effets mutagènes entraînant des modifications du matériel génétique de la cellule.
- des effets tératogènes entraînant des malformations de l'embryon.

La toxicité des pesticides peut aussi varier d'une espèce à l'autre et à l'intérieur d'une même espèce. Tout ceci dépend du programme de traitement utilisé par le pomiculteur. Ainsi, chez le prédateur, l'acquisition de la résistance aux pesticides avec différents modes d'action est un atout majeur puisqu'elle permettra l'utilisation de différents insecticides tout au long de l'été et diminuera par le fait même la

résistance chez les ravageurs (Nancy Larocque, Noubar J. Bostanian, Gaétan Racette et Jacques Lasnier, 2000).

II.4 Mode d'action des pesticides

Le mode d'action varie suivant les êtres vivants.

II.4.1 Chez les végétaux

Les pesticides se comportent de façon différente à l'égard de la plante à protéger ou à détruire : les uns demeurent à la surface du végétal en film parfois doté d'un pouvoir de pénétration local plus ou moins accusé ; ce sont les pesticides de contact. Les autres pénètrent dans les tissus des végétaux.

Les pesticides utilisés pour la lutte contre les mauvaises herbes agissent différemment :

- ils peuvent perturber la division cellulaire et la physiologie générale du végétal,
- ils peuvent s'accumuler dans les feuilles où ils vont inhiber la photosynthèse,
- ils peuvent enfin inhiber l'élaboration de la chlorophylle (Elise Pinners et al 1989 ; ACTA, 1990).

II.4.2 Chez les hommes

Depuis plusieurs années, les pesticides font l'objet de soupçons grandissants quant à leur impact sur la santé humaine (Brunnella C., 2001).

Les pesticides (carbamates organophosphorés) peuvent provoquer au niveau de l'organisme humain une inhibition durable des acétylcholinestérases de la plus part des tissus et notamment du système nerveux central, des muscles et du sang avec comme conséquence l'accumulation de l'acétylcholine (ASITEST, 2002).

Les pesticides peuvent favoriser les cancers du pancréas et du rein tandis que ceux utilisés dans les vignes favoriseraient les cancers de la vessie et du cerveau (Brunnella C., 2001)

Les cancers ont pour origine les erreurs de la division cellulaire. Celles-ci sont considérablement augmentées par l'environnement et les polluants. Les erreurs de la division génèrent « l'instabilité génétique » due à la déficience des mécanismes de surveillance, permettant aux cancers de se développer inexorablement après 20-40 ans. Le Glyphosate en formulation agit sur les mécanismes de surveillance de la division cellulaire à des doses très inférieures à celles recommandées en usage herbicide (Robert Bellé, 2006).

Certains pesticides ont des effets tératogènes sur l'homme en entraînant des malformations de l'embryon chez la femme enceinte. Les personnes malades ou mal nourries sont plus facilement intoxiquées (US Environmental Protection Agency, 1985).

II.5 Voies d'exposition aux pesticides

Les pesticides peuvent pénétrer dans l'organisme par plusieurs voies : ingestion, inhalation ou par voie cutanée. Leur toxicité peut apparaître de façon immédiate ou par un phénomène d'accumulation (Bossert J.PH. ; 2000).

II.5.1 Intoxications aiguës

Elles peuvent survenir par ingestion accidentelle en particulier chez les enfants et entraîner des troubles digestifs, respiratoires ou neurologiques avec une atteinte importante de l'état général (Drs Suzanne et Deoux P., 2002). Certaines peuvent évoluer vers le coma et la mort.

En général, cela n'arrive que par accident ou par suite d'un manque de précaution. Les signes apparaissent rapidement de même que l'évolution (US Environmental Protection Agency, 1985).

II.5.2 Intoxications subaiguës

Elles provoquent des troubles du métabolisme du comportement et de la fécondité (Bosseret J. PH., 2000). Les signes sont généralement mineurs et apparaissent sur une période de plusieurs jours ou semaines (Hayes W. J et Laws E. R., 1991 ; ACTA, 2000)

II.5.3 Intoxication chronique

Elle résulte de l'exposition pendant de longues périodes à des doses faibles et répétée ne présentant pas de danger direct (Bosseret J. PH., 2000). Ces effets peuvent conduire à plusieurs troubles à long terme :

-troubles endocriniens

Ils sont causés par des substances qui modifient les équilibres hormonaux en interférant avec les glandes endocrines. Ces substances peuvent agir au niveau cellulaire à des doses faibles et avoir un impact pathologique si ces doses faibles sont constamment renouvelées (Méar G, 2003)

-troubles de la reproduction

Le fœtus peut être exposé par l'intermédiaire de sa mère. L'exposition parentale à certains pesticides peut aussi causer des troubles de la reproduction (Drs Suzanne et P. Deoux, 2002).

II.6 Rémanence des pesticides

La rémanence est la persistance des pesticides dans le milieu. Les pesticides se dispersent dans l'air, l'eau et les sols où ils persistent plus ou moins longtemps selon la nature du produit et les conditions du milieu.

Immobilisés en tout ou en partie dans les différentes couches du sol, les pesticides sont soumis à des processus de dégradation. Ces processus conduisent à la

transformation des molécules initiales en une ou plusieurs espèces chimiques nouvelles (Bosseret J. PH ; 2000).

Ainsi tout surdosage doit être évité car il conduit à une augmentation de la rémanence qui est également influencée par les conditions environnementales, par l'activité de la biomasse microbienne et par la présence d'autres pesticides ou substances chimiques dans le sol.

II.7 Bioaccumulation des pesticides

Les pesticides s'accumulent au fil de la chaîne trophique pour se concentrer dans les divers maillons de cette chaîne : les prédateurs dont l'homme. Cette bioaccumulation peut être évaluée par un coefficient obtenu en divisant la concentration de pesticides dans l'organisme par la concentration de ce produit dans le milieu environnant (Bosseret J. PH. ; 2000).

Dans l'écosystème terrestre, c'est principalement l'ingestion de nourriture contaminée qui détermine le degré d'intoxication des animaux. En effet, par consommation d'animaux contaminés, les carnivores et les piscivores situés en bout de chaîne concentrent des doses de pesticides pouvant atteindre mille fois celles des premiers maillons.

II.8 Résistance des pesticides

Depuis une vingtaine d'années des chercheurs ont remarqué une adaptation progressive des parasites aux pulvérisations de pesticides. En effet, de génération en génération les insectes développent une résistance croissante aux produits, ce qui aboutit à un surdosage de pesticides de la part des utilisateurs (Bosseret J. PH. ; 2000).

L'OMS a constaté que plus de trois cent espèces d'insectes résistent désormais aux pesticides, le nombre d'espèces devenues résistantes est passé de cent quatre vingt

en 1965 à trois cent soixante quatre en 1977 (Aline Grenier Sargo, 1975 ;) ; repris par (Coly O., 2000).

II.9 Utilisation des pesticides au Sénégal

De 1984 à 1999 les importations de pesticides sont passées de 2 milliards à 5.7 milliards de francs CFA en insecticides, de 500 millions à 1.9 milliards de francs CFA en fongicides, de 50 millions à 2 milliards de francs CFA en herbicides et de 80 millions à 400 millions de francs CFA pour les autres pesticides (Boye O., Mbaye D. F. ; 2002). Soit une valeur qui tourne au tour de 10.5 à 11 milliards de francs CFA.

Les quantités distribuées sont de 900000 à 135000 litres pour les produits émulsionnables et ultra bas volume, 250 à 400 litres pour les concentrés émulsifiables et 4000 à 5000 tonnes pour les poudres. Les familles chimiques que l'on retrouve dans ces différents pesticides sont les organochlorés (moins de 3000 litres par an) composés en majorité d'Endosulfan, des Carbamates, des organophosphorés, des Pyréthriinoïdes, des produits d'origine végétale et produits biologiques, des Phytohormones de synthèse, des Triazines, (PAN Africa ; 2005) etc.

Les importations de pesticides au Sénégal se font par deux canaux (Thiam A et Sarr A ; 2003).

-Un canal étatique s'opérant généralement par le biais des structures d'Etat telle la DPV.

Il importe les particules dans le cadre de l'aide bilatérale Japon, France, USA, Allemagne, etc. et du budget d'investissement de la DPV. Il faut noter aussi l'importation faite par les sociétés de développement agricole comme la SODEFITEX, la SAED, la SODAGRI, etc.

-Un canal non étatique des importations qui est celui des sociétés représentant les firmes agro pharmaceutiques étrangères telles : SPIA, SENCHIM, SOCHIM,

VAL-D'AFRIQUE ; des sociétés agro industrielles : CSS, SOCAS, etc. et d'autres privés consommateurs ou distributeurs de pesticides (Thiam A et Sarr A ; 2003).

Il faudrait également noter qu'une partie non négligeable du commerce de ces produits chimiques non recensés relève du secteur informel. La plupart de ces produits échappent au contrôle et font l'objet de commerce ou de trafics illicites (PAN Africa ; 2005)

II.10 Formulation des pesticides

La formulation des pesticides est un procédé physique consistant à mélanger un ou plusieurs composés chimiques ayant une activité biologique avec des produits inertes, de façon à lutter de manière efficace et rentable contre les ennemis des cultures (J. Flanagan;1985).

De ce fait, on trouve plusieurs types de formulations conçues en fonction des propriétés physico-chimiques des produits, des solvants, des adjuvants et des emballages. On tient également compte des différents types d'appareils devant servir à leur épandage et à leur usage. Ainsi, les formulations se divisent en deux grandes catégories suivant que le produit final est liquide ou solide et dans chaque catégorie, il existe divers types (Flanagan J; 1985).

II.10.1 Les formulations liquides

Parmi ces formulations on peut distinguer

-les concentrés huileux

Ils sont employés pour des applications à volume ultra faible ou dilués dans un solvant hydrocarboné.

-les concentrés émulsifiables

La substance active est mélangée à une base d'huile formant une émulsion qui est diluée avec de l'eau pour l'application. Ils peuvent causer un bronzage extérieur mineur des fruits de couleur claire. Ils devraient être protégés contre les températures de congélation qui peuvent décomposer l'émulsifiant (Relf D., 1997).

Ils sont semblables aux concentrés huileux sauf qu'ils contiennent un agent tensioactif ou émulsifiant permettant de diluer le concentré dans l'eau en vue de son application pratique (Flanagan J; 1985).

-les concentrés aqueux

Ce sont des concentrés de produits chimiques pesticides dissous dans l'eau. Ce sont le plus souvent des sels acides herbicides (Flanagan J ; 1985).

II.10.2 Les formulations sèches

On distingue plusieurs types dont

-les poudres mouillables :

Des formulations mouillables de poudres sont faites en combinant la substance active avec une poudre fine. Elles ressemblent aux époussettes mais elles sont faites pour se mélanger avec de l'eau (Reft D., 1997).

Ces formulations ont besoin d'agitation continue pour maintenir une suspension. Elles sont ainsi difficiles pour que les jardiniers les emploient.

-les poudres solubles

Une formulation soluble de poudre est faite à partir d'une substance active sous la forme de poudre qui se dissout dans l'eau (Reft D., 1997).

Les poudres solubles ont tous les avantages des poudres mouillables et aucun inconvénient excepté le risque d'inhalation pendant le mélange.

-les amorces

Une formulation d'amorces est une substance active mélangée à une nourriture ou à une substance attrayante différente. La quantité de substances active dans la plus part des formulations d'amorces est tout à fait basse (IPM, 1998).

III Méthodes d'analyse des résidus de pesticides

Les méthodes d'analyse de résidus de pesticides employées dans les laboratoires sont divers, spécifiques, rapides, précises et aussi simples que possible.

III.1 Les méthodes chromatographiques

Elles sont couramment utilisées dans l'analyse des pesticides.

III.1.1 Chromatographie sur couche mince (CCM)

La chromatographie sur couche mince est bien connue comme méthode de préparation d'échantillons par séparation puis grattage, et mise en solution pour une utilisation ultérieure ; cependant il existe une manière plus intelligente et rapide d'utiliser cette méthode (Savary P. B ; 2005).

Dans certains cas, l'analyse chromatographique en couche mince est le moyen le plus commode pour confirmer les résultats de la chromatographie gazeuse. L'identification repose sur deux critères : la valeur R_f et la réaction de visualisation (Racha Al Rifai et al ; 2005).

Du fait des progrès récents de cette méthode, des travaux utilisent aujourd'hui la plaque comme support de la séparation d'échantillons puis d'analyse chromatographique, les deux fonctions pouvant être réalisées en une seule étape de migration.

Historiquement, la CCM a toujours été connue pour son aspect jetable, insensible aux échantillons riches en matière qui ne risque pas de contaminer ni de perturber outre mesure la chromatographie. Ainsi la souplesse de la CCM commence dès la

première étape de cette méthode, ce qui lui confère un attrait parfois incontournable (Savary P. B ; 2005.)

III.1.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC)

C'est une méthode qui est rapide, elle est récente et constitue une des meilleures méthodes de partage en raison de son pouvoir élevé de séparation, de sa spécificité et de sa très grande sensibilité. Cette méthode peut aussi être employée pour les solvants, seul ou en mélange avec d'autres solvants comme phase mobile pour obtenir la séparation et la résolution.

Actuellement la HPLC est surtout employée avec des systèmes de détection dans l'ultra violet permettant de choisir certaines longueurs d'onde spécifique pour obtenir une absorbance maximale (Bontoyan W.R; 1985).

La confirmation des résidus détectés après séparation par HPLC pose généralement de problèmes. Ainsi, si la détection se fait par absorption de rayons UV, la production d'un spectre complet peut fournir une bonne preuve de l'identité. Toute fois les spectres UV de certains pesticides ne sont pas très utiles pour le diagnostic étant semblables à ceux produits par de nombreux autres composés possédant des groupes ou structures fonctionnels semblables (Renaudeau P. et al ; 2004).

III.1.3 Chromatographie en phase gazeuse (CPG)

La chromatographie en phase gazeuse (CPG) est une méthode de séparation dont les principes généraux sont les mêmes que ceux énoncés pour la chromatographie en général, c'est-à-dire fondés sur la migration différentielle des constituants du mélange à analyser au travers d'un substrat choisi (Tranchant J; 2005)

Son emploi s'est généralisé grâce au perfectionnement de détections qui ont permis d'atteindre des seuils de sensibilité que seules les mesures de radioactivité pouvaient atteindre. Plusieurs systèmes de détection sont disponibles à nos jours

et différents dans leur principe, leur sensibilité leur limite de détection leur linéarité et leur sélection. La particularité du procédé est d'opérer en totalité sur des produits volatilisés ; ce qui implique de maintenir une température minimale convenable, mais sans qu'il y ait volatilisation du substrat, et de travailler en circuit étanche au gaz (Tranchant J ; 2005)

III.2 Méthodes spectrophotométrique

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière. Ces méthodes sont simples et rapides et se fondent sur le principe que les liaisons chimiques spécifiques absorbant des longueurs d'onde spécifiques dans l'infrarouge. Le degré d'absorbance dépend directement de la concentration du produit chimique contenant la liaison spécifique (Bontoyan W.R. 1985).

Cependant seuls les produits chimiques dont l'absorbance est linéaire dans un intervalle pratiquement utilisable de concentration se prêtent à cette méthode d'analyse (Ruemker R.V et Kelso G.L, 1975).

Ces méthodes présentent aussi un défaut de sensibilité et nécessitent une purification délicate et une séparation des différents composants à analyser (Dourough et al, 1975).

III.3 Méthodes enzymatiques

Ces méthodes vont permettre une analyse simultanée de plusieurs pesticides lorsqu'elles sont combinées avec la CCM. Elles consistent à utiliser l'action inhibitrice des organophosphorés et des carbamates sur l'acétylcholinestérase (Dourough et al, 1975).

Elles permettent aussi la séparation rapide des pesticides, l'isolement possible des résidus des anticholinestérasiques. Cependant leur combinaison avec la CCM est

limitée par divers facteurs tels que le pH du solvant, la température, l'humidité, les interférences dues à d'autres substances (Some Noya, 1979).

III.4 Méthodes colorimétriques

Selon Sow, (1987) repris par O. Coly (2000), les méthodes colorimétriques sont basées sur des possibilités réactionnelles de certains groupements chimiques, et manifestent une sensibilité aux divers pesticides d'une même famille. Les difficultés souvent rencontrées sont la stabilité de la couleur et l'interférence entre les composés co-extraits (Dourough et al, 1975).

Selon (Ramassamy, 1974), cette méthode est applicable aux carbamates pour lesquels, la procédure d'hydrolyse des phénols ayant des positions para libres se fait par couplage avec un réactif diazoïque.

MATERIELS ET METHODES

I. Matériels

I.1 Matériels biologiques

Nous avons utilisé différents produits végétaux dont des cultures céréalières et des cultures maraîchères.

I.1.1 Les produits céréaliers utilisés (BERHAUT J, 1967)

-du riz : *Oryza brachyantha* (A. Chev) prélevé sur le marché

-du mil : *Pennisetum gambiense* (Lam) prélevé sur le marché

-de l'arachide : *Arachis hypogea* prélevé sur le marché

I.1.2 Les produits maraîchers utilisés (BERHAUT J, 1967)

Tous les produits maraîchers cités ci-dessous ont été prélevés au marché de Grand Dakar :

-oignon : *Allium cepa* (L) de la famille des Liliaceae

-aubergine : *Solanum aethiopicum* (L) de la famille des Solanaceae

-chou pomme : *Brassicole oleraceae* (L) de la famille des Cruciferaeae

-patate : *Ipomeae batatas* (L) de la famille des Convolvulaeae

-pomme de terre : *Solanum tuberculine* (L) de la famille des Solanaceae

I.2 Matériels de laboratoire

Pour réaliser l'extraction des résidus de pesticides dans les produits biologiques cités ci-dessus, on a utilisé le matériel de laboratoire suivant :

I.2.1 Matériels d'extraction

-scalpels

-balance de précision (SARTORIUS)

-mortier et pilon en porcelaine (AVIGNON)

-entonnoir en pyrex

-papier filtre blanc (PROLABO)

-éprouvette graduée de 25ml en pyrex

-bêcher de 100ml en pyrex

-erlenmeyer de 100ml en verre

I.2.2 Matériels de purification

- évaporateur équipé d'un refroidisseur de type HUBER MINISTAT et d'un système de chauffage de type KOWEL.
- une centrifugeuse de marque SIGMA 1K 15 équipé d'un rotor de 24 tubes de marque SIGMA
- 12 micro tubes de 1.5ml
- pipette de 1ml munie d'une poire
- pipette Pasteur

I.2.3 Matériels et conditions d'analyse

- **Appareillage**

- un spectrophotomètre visible (NOVASPEC II)
- un chromatographe de type JASCO modèle 880-PU équipé des éléments suivants :
 - Un détecteur UV visible de type JASCO modèle 875-UV
 - Un système de contrôle associé à un clavier de type JASCO modèle 801-S
 - un mélangeur automatique de type JASCO modèle 880-02
 - Un intégrateur Spectra PHYSIC modèle 4270
 - une colonne LICHROSORB RP 18-10 (150 cm×0.4cm)

- **Conditions expérimentales**

Lors de l'analyse par HPLC des résidus de pesticides nous avons utilisé un système éluant acétonitrile/eau dans les proportions 80/20 dans les conditions suivantes :

-boucle d'injection	20µl
-débit	1ml/mn
-pression	300kg/cm ²
-température	ambiante
-range (sensibilité)	0.16
-CS (vitesse de déroulement du papier)	0.1cm/mn
-atténuation	2
-longueur d'onde d'absorption du pesticide analysé	
-une seringue de 25µl (unimétric corporation)	

I.3 Produits chimiques utilisés

Pour réaliser l'extraction, la purification et l'analyse des résidus de pesticides, on a utilisé les produits chimiques suivants :

- eau distillée
- dichlorométhane HPLC (PROLABO)
- éthanol HPLC (PROLABO)
- acétonitrile 90% T HPLC (PROLABO)
- méthanol 99.8% HPLC

II Méthodes d'extraction et de purification des extraits

II.1 Méthodes d'extraction des résidus de pesticides

II.1.1 A partir des céréales

Pour réaliser l'extraction des résidus de pesticides dans les céréales, nous avons procédé de la manière suivante :

- peser deux lots de 20g de riz : un lot non lavé et l'autre lavé;
- procéder de la même manière pour un échantillon de mil débarrassé du son
- moudre chacun de ces échantillons à l'aide d'un mortier et d'un pilon en porcelaine jusqu'à l'obtention d'une poudre;
- ajouter 20ml de dichlorométhane et procéder à une macération de l'échantillon moulu pendant 3mn;
- laisser agir le solvant pendant 15mn ;
- filtrer l'extrait obtenu;
- récupérer ensuite le filtrat dans un erlenmeyer de 300ml;
- rincer l'échantillon avec l'éthanol pendant quelques minutes puis filtrer l'extrait et le récupérer dans le même erlenmeyer.

De la même manière, on pèse 20g d'arachide moulu puis mélangé avec 20ml de dichlorométhane. L'extrait est filtré puis conservé dans un erlenmeyer de 300ml.

II.1.2 A partir des produits maraîchers

On a utilisé la méthode décrite (Ernest et al, 1975) reprises par (O. COLY, 2000).

Ainsi, nous avons commencé par :

- découper les échantillons prélevés en petits morceaux à l'aide d'un couteau ;
- peser 25 ou 50 ou 100g pour chaque échantillon au moyen d'une balance électronique ;
- broyer les échantillons obtenus dans un mortier en porcelaine;
- ajouter dans l'échantillon moulu 25 ou 50 ou 100ml d'éthanol puis procéder à une macération pendant 3mn;
- laisser le solvant agir pendant 15mn;
- filtrer l'extrait obtenu;
- recueillir le filtrat dans un erlenmeyer.

II.2 Méthode de purification des extraits

Pour la purification des différents extraits obtenus nous avons procédé de la manière suivante :

- faire évaporer l'excès de solvant dans les extraits à l'aide d'un évaporateur rotatif; il reste ainsi après évaporation du solvant, le pré concentré dans le ballon qu'on récupère avec 3ml d'éthanol on met d'abord 2ml d'éthanol dans le ballon contenant le pré concentré et on recueille le contenu dans un tube à centrifuger, puis on rince le ballon avec 1ml d'éthanol qu'on met à nouveau dans le même tube à centrifuger.
- Centrifuger à la vitesse de 2500tours par minute pour homogénéiser les extraits ou le pré concentré.
- Diluer au 1/10 les pré concentrés avec de l'éthanol.
- Réaliser enfin l'analyse des différents pré concentrés

III. Méthodes d'analyse

Nous avons utilisé les méthodes spectrophotométriques et chromatographiques.

III.3.1 Analyse spectrophotométrique

L'analyse spectrophotométrique a été réalisée grâce à un colorimétrique.

III.3.1.1 Longueurs d'onde des différents pesticides utilisés

Les longueurs d'onde des pesticides utilisés varient entre 254 et 366nm

Tableau2 : Les pesticides utilisés et leur longueur d'onde d'absorption

Pesticide utilisé	Longueur d'onde (λ) du pesticide Exprimée en nanomètre (nm)
Furadan (Carbofuran) 95%	275nm
Cuivre de l'oxychlorure de cuivre 50% (Spicuire)	366nm
Glyphosate (360g/l)	254nm
Cyperméthrine (50g/l)	260nm

III.3.1.2 Etablissement des droites de calibration des différents standards de pesticides

Les droites de calibration des standards de pesticides sont obtenues par la méthode préconisée par (Corah et al, 1974).

Pour chaque standard de pesticide, nous avons préparé des gammes de concentrations. Le tableau ci-dessous donne les différentes concentrations utilisées pour chaque pesticide

Tableau3 : Différentes gammes de concentrations des standards de pesticides

standards	Solvants utilisés	Concentration des solutions standard
Furadan (Carbofuran) 95%	Méthanol	95ppm ; 47.5ppm ; 31.6ppm ; 10.5ppm ; 1.3ppm
Oxychlorure de cuivre 50%	Ethanol	50ppm ; 25ppm ; 6.2ppm ; 5ppm ; 0.7ppm
Glyphosate (360g/l)	Ethanol	36ppm ; 18ppm ; 6ppm ; 4ppm ; 0.5ppm
Cyperméthrine (50g/l)	Ethanol	5ppm ; 2.5ppm ; 1.2ppm ; 0.6ppm ; 0.3ppm

Pour déterminer les droites de calibration des différents pesticides nous avons utilisé la HPLC pour l'analyse du Furadan, du Glyphosate et de la Cyperméthrine et la Spectrocolorimétrie pour l'oxychlorure de cuivre.

Les droites de calibration sont obtenues en traçant :

$S = f(C)$ pour la HPLC et $A = f(C')$ pour la Spectrocolorimétrie

Où S est la surface des pics ; et C la concentration des solutions standard en ppm ; A est l'absorbance et C' est la concentration des extraits en mg/l.

Ces droites ont pour équation $S = aC + b$; Où a et b sont des constantes

III.3.1.3 Analyses spectrophotométriques des extraits

C'est une méthode qui a été réalisée grâce à l'utilisation d'un spectrophotomètre. Les différents extraits sont mis l'un après l'autre dans une cuve en quartz et la lecture se fait au spectrophotomètre

. Pour chaque extrait on a relevé l'absorbance correspondante à 366nm. Les différentes valeurs sont indiquées dans le tableau ci-dessous.

Tableau4 : Absorbances des différents extraits à 366nm par la spectrophotométrie

Différents extraits utilisés	Absorbance
Arachide	0,700
Aubergine	1,557
Chou pomme	0,340
Mil non lavé	1,600
Mil lavé	1,512
Oignon	1,351
Patate	1,559
Riz non lavé	1,346
Riz lavé	1,313

La détermination des concentrations d'oxychlorure de cuivre dans les extraits est réalisée à partir de la droite de calibration de l'étalon.

III.3.2 Analyse chromatographique par (HPLC) des extraits

La chromatographie liquide à haute performance est une technique de séparation très efficace dotée d'une spécificité, d'une possibilité d'automatisation, d'une rapidité et d'une sensibilité élevée.

Les produits à séparer se déplacent différenciellement dans un système constitué par une phase stationnaire et une phase mobile.

Ces produits sont échangés entre les deux phases, et leur détection est traduite par un chromatogramme (Bassène E., 2001).

On a injecté d'abord les produits standards puis déterminé leur temps de rétention et la surface des pics. Ainsi pour chaque concentration de solution standard, on a obtenu un temps de rétention précis et une surface du pic précise.

On effectue la même opération pour tous les produits analysés en conservant les mêmes conditions que celles utilisées pour l'analyse du standard.

La comparaison des temps de rétention nous permettra d'identifier les résidus de pesticides utilisés dans chacun des échantillons étudiés.

La teneur des résidus des différents extraits est déterminée à partir de la droite de calibration du pesticide.

RESULTATS ET DISCUSSIONS

I. Résultats

Nous avons d'abord établi les droites de calibration pour chaque standard de pesticides

I.1 Droites de calibration des pesticides étudiés

L'analyse par chromatographie en phase liquide des pesticides (Carbofuran, Cyperméthrine et Glyphosate) et par spectrophotométrie du pesticide (oxychlorure de cuivre) a permis d'obtenir les droites de calibrations représentées respectivement dans les figures 1 ; 2 : 3 et 4.

Chacune de ces droites de calibration présente une équation de la forme

$S = f(c) + b$ qui va permettre la détermination des résidus dans les différents extraits étudiés.

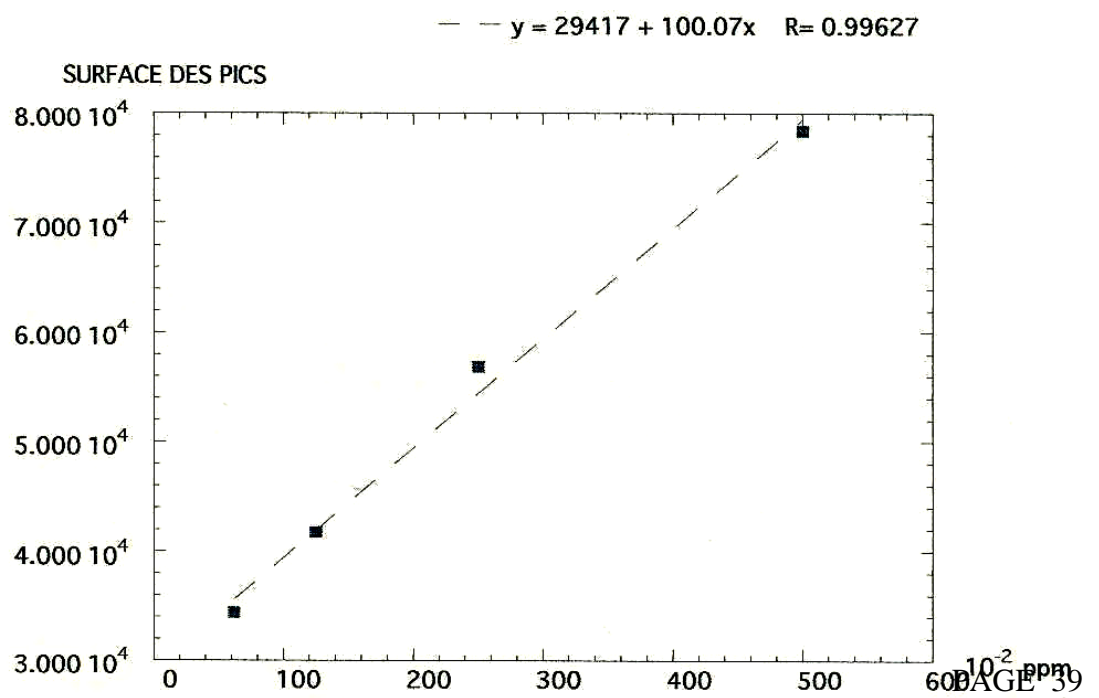


Figure1: Droite de calibration du carbendazim (méthanol 275nm)

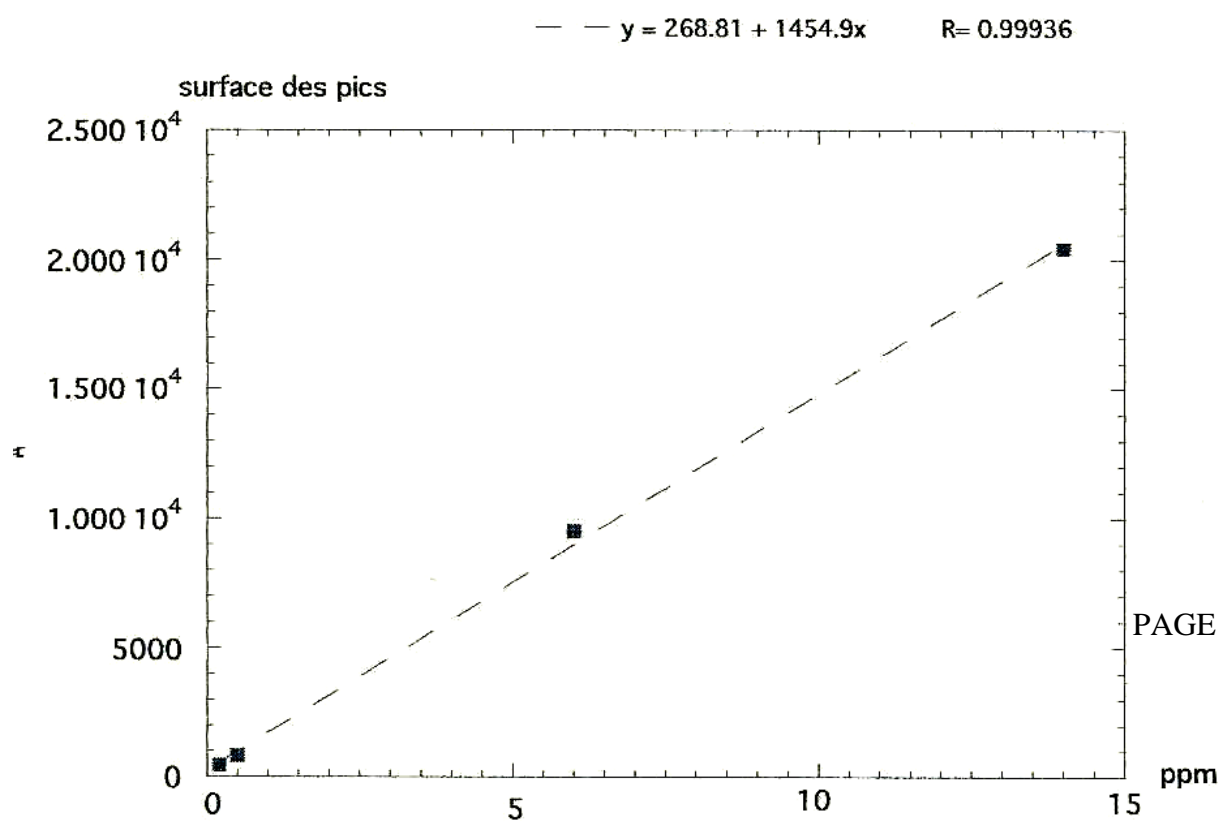


Figure2: DROITE DE CALIBRATION DU GLYPHOSATE (ETHANOL 254nm)

$$y = 13789 + 5340.1x \quad R = 0.99763$$

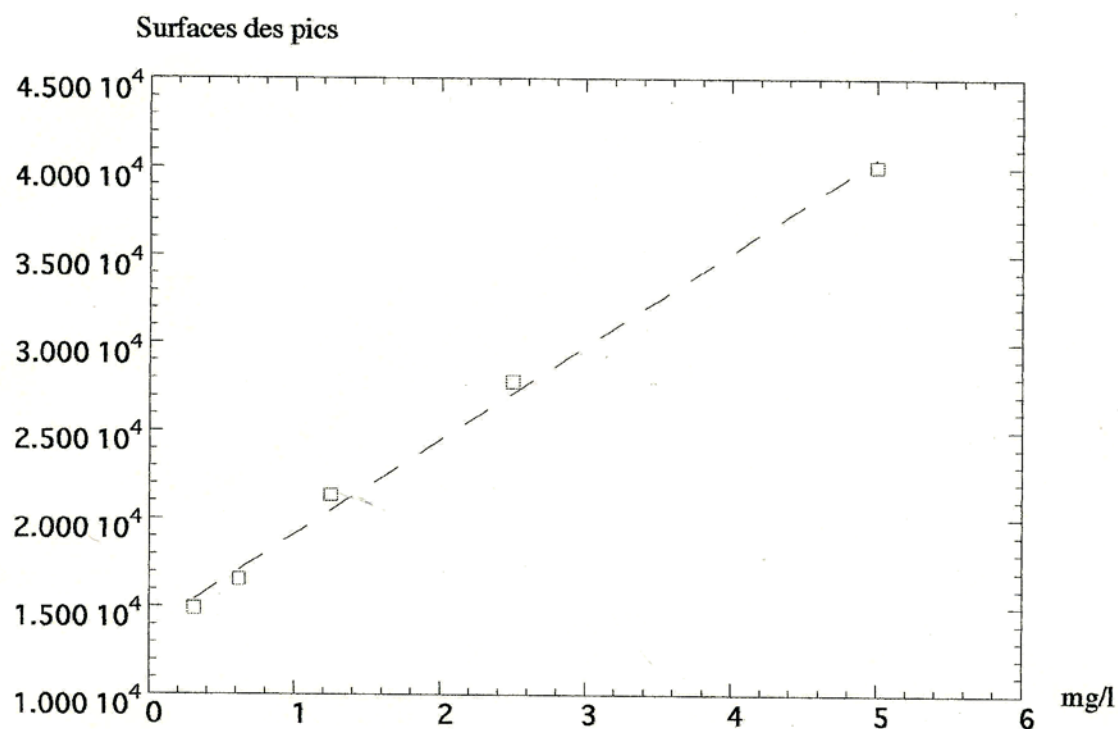
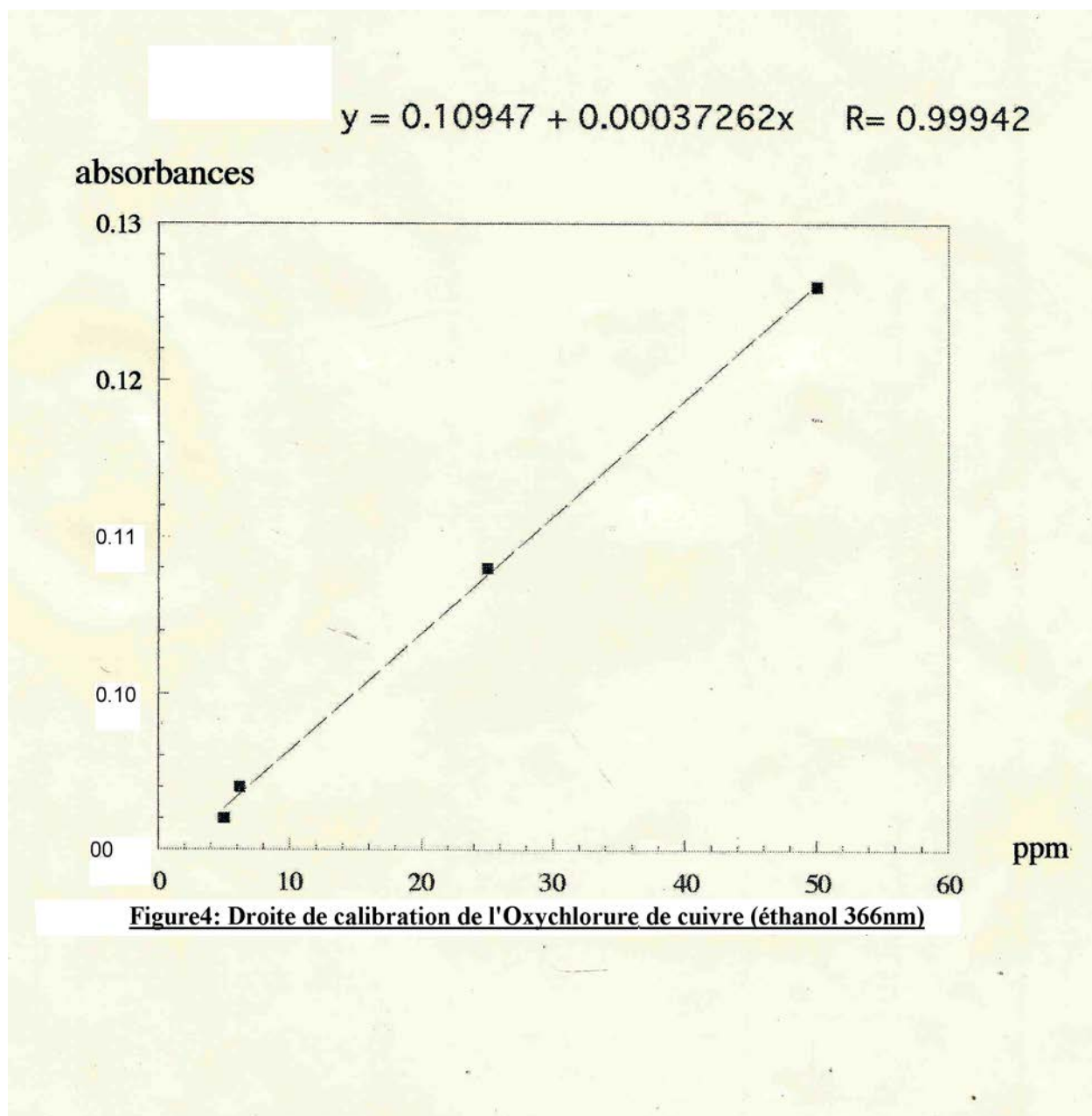


Figure3: Droite de calibration de la Cyperméthrine (éthanol 260nm)



I.2 Chromatogrammes des étalons et de quelques extraits

L'analyse chromatographique a été uniquement réalisée pour les pesticides suivants : Furan ; Glyphosate et Cyperméthrine.

Pour cela, on a réalisé d'abord l'analyse chromatographique des différents étalons de pesticide en utilisant pour chaque standard des conditions précises. Ensuite on fait passer tous les extraits dans le chromatographe en utilisant pour chaque extrait les mêmes conditions que celles utilisées pour le pesticide considéré. On obtient ainsi les chromatogrammes de chaque standard et de chaque extrait ; la comparaison des temps de rétention (RT) des différents extraits avec ceux du standard de pesticide permettra de montrer la présence ou non du pesticide dans les extraits. La comparaison des temps de rétention du standard et des extraits permet d'identifier le pesticide dans l'échantillon.

La surface des pics correspondant et l'équation de la droite de calibration nous ont permis de calculer la concentration de chaque pesticide dans les différents extraits.

Les figures 5 ; 6 et 7 représentent les chromatogrammes de ces trois pesticides et de quelques extraits.

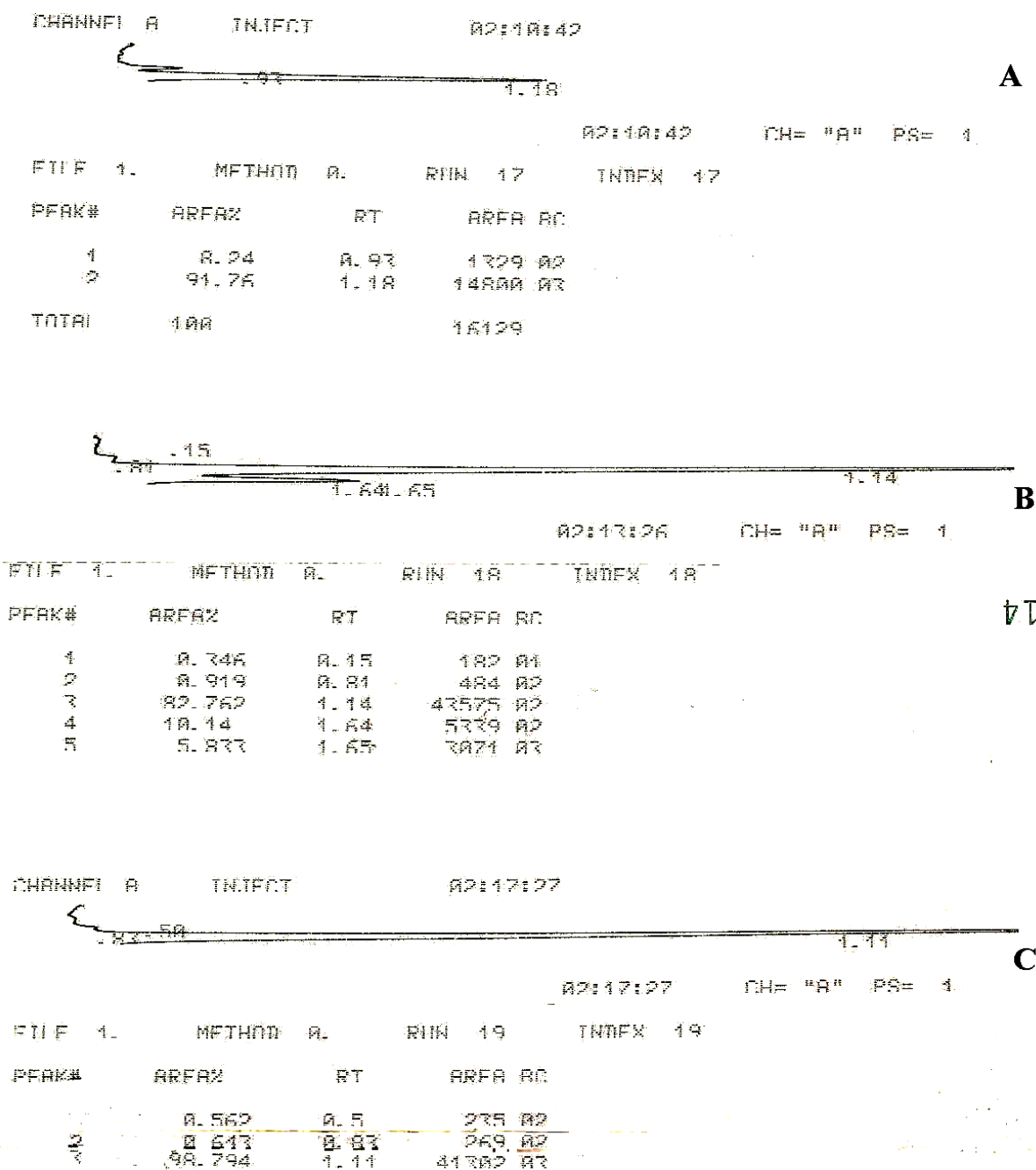
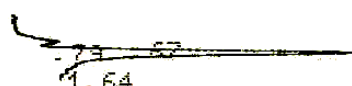


figure5 : Chromatogrammes par HPLC du Furan et de quelques extraits

- A Chromatogramme de l'étalon du Furan ;
- B Chromatogramme de l'extrait de patate ;

C Chromatogramme de l'extrait d'aubergine.

CHANNEL A INJECT 00:58:56



A

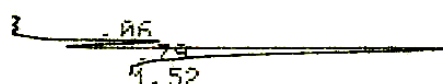
00:58:56

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 5 INDEX 5

PEAK#	AREA%	RT	AREA AC
1	1.296	0.67	185 A2
2	5.427	0.79	775 A2
3	92.815	1.07	13254 A2
4	0.462	1.64	66 A3

CHANNEL A INJECT 00:44:40



B

00:44:40

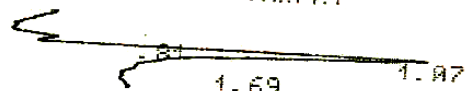
CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 3 INDEX 3

PEAK#	AREA%	RT	AREA AC
1	0.266	0.66	52 A1
2	15.607	0.79	3050 A2
3	82.878	1.07	16196 A2
4	1.249	1.52	244 A3

CHANNEL A INJECT

00:40:13



C

00:40:13

CH= "A" PS= 1.

FILE 1. METHOD A. RUN 2 INDEX 2

PEAK#	AREA%	RT	AREA AC
1	3.902	0.81	805 A2
2	93.577	1.07	19303 A2
3	2.521		

Figure6 Chromatogrammes par HPLC du Glyphosate et de quelques extraits

A Chromatogramme de l'étalon du Glyphosate ;

B Chromatogramme de l'extrait de pomme de terre ;

C Chromatogramme de l'extrait du riz non lavé.

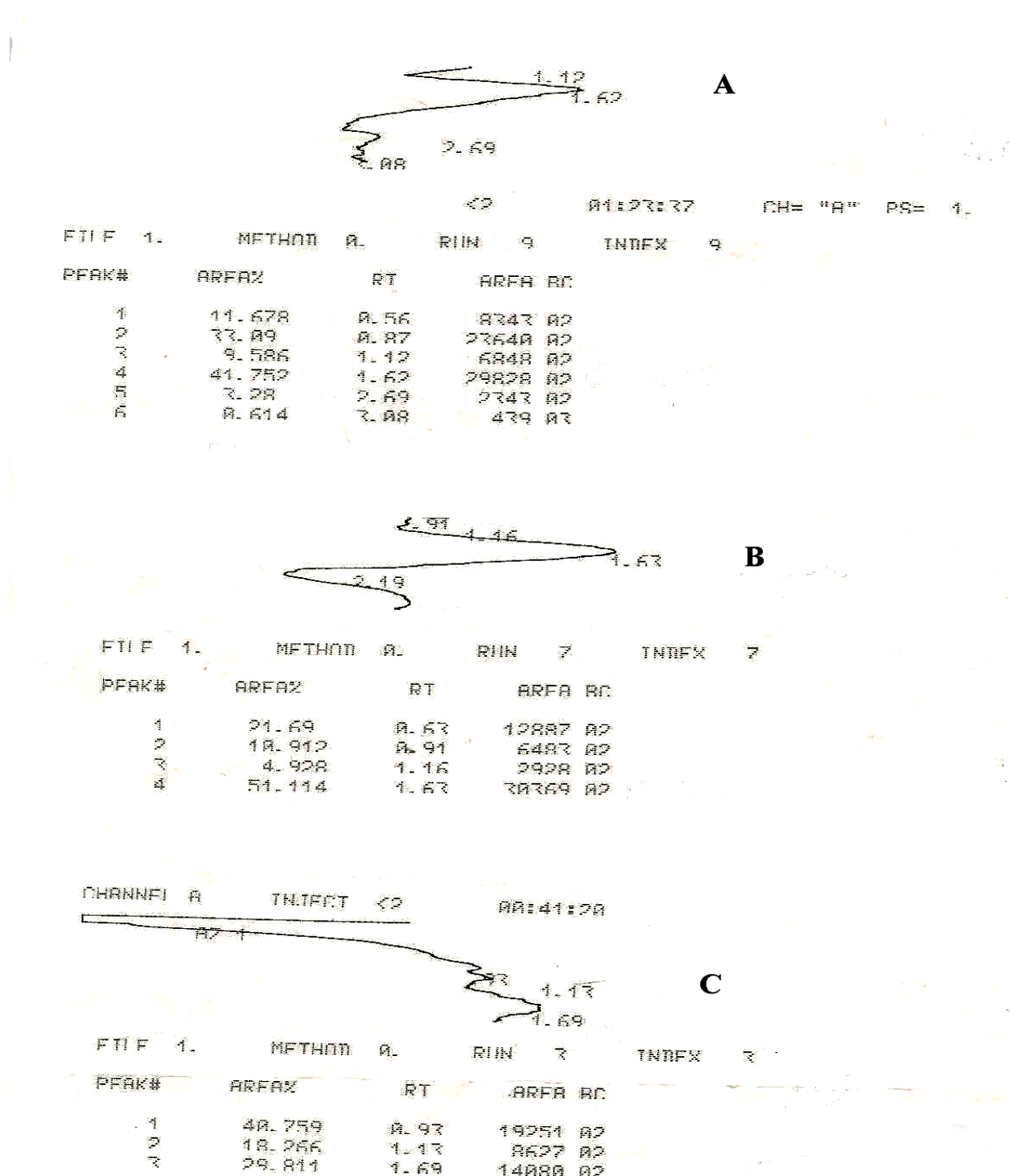


Figure 7 Chromatogrammes par HPLC de la Cyperméthrine et de quelques extraits

- A Chromatogramme de l'étalon de Cyperméthrine ;
- B Chromatogramme de l'extrait d'oignon ;
- C Chromatogramme de l'extrait de mil non lavé.

I.3 Détermination de la concentration de pesticides dans les extraits

La concentration de pesticides a été trouvées par des calculs basés sur l'équation de la droite de calibration et la surface des pics des chromatogrammes de chaque extrait.

Les calculs effectués ont permis de donner la concentration de chaque standard de pesticide dans les différents extraits étudiés. Ces concentrations ont été ensuite comparées avec la LMR admissible pour chaque pesticide, les résultats obtenus sont indiqués dans les tableaux 5 ; 6 ; 7 et 8 ci après.

Tableau 5 : Teneurs en Furadan des différents extraits comparées à la LMR

Type d'extraits	Noms scientifiques	Lieu d'échantillonnage	Concentration trouvée (mg/kg)	LMR (mg/kg)
Aubergine amère	<i>Solanum aethiopicum</i> (L)	Marché Castor	<u>0,7</u>	0,3
Chou pomme	<i>Brassica Oleraceae</i> (L)	Marché Grand Dakar	<u>0,8</u>	0,2
Oignon	<i>Allium cepa</i> (L)	Marché Thiaroye	0,04	0,3
Patate	<i>Ipomeae batatas</i> (L)	Marché Tiléne	<u>0,8</u>	0,3
Pomme de terre	<i>Solanum tuberosum</i> (L)	Marché Tiléne	nd	0,3
Arachide	<i>Arachis hypogea</i> (L)	Marché de Ben Tally.	<u>6</u>	0,1
Mil non lavé	<i>Pennisetum gambiense</i> (L)	Marché de Ben Tally.	<u>2</u>	0,5
Mil lavé	<i>Pennisetum gambiense</i> (L)	Marché de Ben Tally.	<u>1</u>	0,5
Riz non lavé	: <i>Oryza brachyantha</i> (L)	Marché Grand Dakar	<u>4</u>	0,5
Riz lavé	: <i>Oryza brachyantha</i>	Marché Grand Dakar	<u>3</u>	0,5

	(L)			
--	-----	--	--	--

Rémanence : 60jours

DL₅₀ orale (rats) du Furadan : 14mg/kg

LMR : limite maximale de résidus admissible

Souligné : concentrations supérieures à la LMR

Tableau 6 :Teneurs en Glyphosate des différents extraits comparées à la LMR

Type d'extraits	Noms scientifiques	Lieu d'échantillonnage	Concentration trouvée (mg/kg)	LMR (mg/kg)
Aubergine amère	<i>Solanum aethiopicum</i> (L)	Marché Castor	0,01	0,05
Chou pomme	<i>Brassica Oleraceae</i> (L)	Marché Grand Dakar	0,005	0,05
Oignon	<i>Allium cepa</i> (L)	Marché Thiaroye	0,006	0,05
Patate	<i>Ipomeae batatas</i> (L)	Marché Tiléne	0,003	0,05
Pomme de terre	<i>Solanum tuberosum</i> (L)	Marché Tiléne	0,006	0,05
Arachide	<i>Arachis hypogea</i> (L)	Marché de Ben Tally.	0,009	0,05
Mil non lavé	<i>Pennisetum gambiense</i> (L)	Marché de Ben Tally.	0,011	0,05
Mil lavé	<i>Pennisetum gambiense</i> (L)	Marché de Ben Tally.	0,004	0,05

Riz non lavé	<i>Oryza brachyantha</i> (L)	Marché Grand Dakar	0,02	0,05
Riz lavé	<i>Oryza brachyantha</i> (L)	Marché Grand Dakar	0,012	0,05

DL₅₀ orale (rats) du Glyphosate : 4900mg/kg

LMR : limite maximale de résidus admissible

Tableau 7 : Teneurs en oxychlorure de cuivre (spicuvire) des différents extraits comparées à la LMR

Type d'extraits	Noms scientifiques	Lieu d'échantillonnage	Concentration trouvée (mg/kg)	LMR (mg/kg)
Aubergine amère	<i>Solanum aethiopicum</i> (L)	Marché Castor	0,24	0,7
Chou pomme	<i>Brassica Oleraceae</i> (L)	Marché Grand Dakar	0,23	0,7
Oignon	<i>Allium cepa</i> (L)	Marché Thiaroye	0,2	0,7
Patate	<i>Ipomeae batatas</i> (L)	Marché Tiléne	0,03	0,7
Pomme de terre	<i>Solanum tuberosum</i> (L)	Marché Tiléne	nd	0,7
Arachide	<i>Arachis hypogea</i>	Marché de Ben Tally	0,41	0,7
Mil non lavé	<i>Pennisetum gambiense</i> (L)	Marché de Ben Tally	0,65	0,7

Mil lavé	<i>Pennisetum gambiense</i> (L)	Marché de Ben Tally.	0,59	0,7
Riz non lavé	<i>Oryza brachyantha</i> (L)	Marché Grand Dakar	0,51	0,7
Riz lavé	<i>Oryza brachyantha</i> (L)	Marché Grand Dakar	0,50	0,7

DL₅₀ orale (rats) du cuivre de l'oxychlorure de cuivre : 700mg/kg

LMR : limite maximale de résidus admissible

Tableau 8 : Teneurs en Cyperméthrine dans les différents extraits et de la LMR admissibles

Type d'extraits	Noms scientifiques	Lieu d'échantillonnage	Concentration trouvée (mg/kg)	LMR (mg/kg)
Aubergine amère	<i>Solanum aethiopicum</i> (L)	Marché Castor	0,002	0,5
Chou pomme	<i>Brassica Oleraceae</i> (L)	Marché Grand Dakar	0,002	0,5
Oignon	<i>Allium cepa</i> (L)	Marché Thiaroye	nd	0,1
Patate	<i>Ipomeae batatas</i> (L)	Marché Tiléne	nd	0,5
Pomme de terre	<i>Solanum tuberosum</i> (L)	Marché Tiléne	nd	0,5
Arachide	<i>Arachis hypogea</i>	Marché de Ben - Tally.	nd	0,5

Mil non lavé	<i>Pennisetum gambiense</i> (L)	Marché de Ben - Tally.	nd	0,5
Mil lavé	<i>Pennisetum gambiense</i> (L)	Marché de Ben Tally.	nd	0,5
Riz non lavé	<i>Oryza brachyantha</i>	Marché Grand Dakar	nd	0,5
Riz lavé	<i>Oryza brachyantha</i>	Marché Grand Dakar	nd	0,5

Rémanence : 14 à 199 jours

DL₅₀ orale (rats) de la Cyperméthrine : 3423mg/kg

LMR : limite maximale de résidus admissible

II. Discussions

Selon les résultats indiqués dans le tableau 5 (concentrations de Furadan dans les différents extraits) on peut noter que pour tous les extraits étudiés seuls l'oignon et la pomme de terre ont des concentrations de Furadan inférieures à la limite maximale de résidus admissible (LMR). La valeur de tous les autres extraits (aubergine, patate, chou pomme, arachide, mil lavé, mil non lavé, riz lavé, riz non lavé) présentent des concentrations du pesticide Furadan supérieures à la LMR.

Ces concentrations élevées du Furadan dans les différents extraits sont dues soit à un non respect du mode d'emploi du pesticide c'est-à-dire des doses autorisées qui sont de 5g/m² dans une pépinière de riz ; 20 à 60kg/ha pour l'arachide, le mil et le sorgho et de 15 à 25kg/ha pour les cultures maraîchères (SPIA). Soit au non respect des délais avant la récolte qui est de 90jours pour le riz et 21jours pour les autres cultures. Cela peut aussi être du à la nature du pesticide ; celui-ci étant systémique, le lavage à l'eau n'agit pas sur la présence des pesticides dans les

légumes bien que la solubilité du carbofuran dans l'eau soit de 250 à 700mg/l à 25 °C. Ainsi, la consommation de ces produits peut présenter des risques pour la santé des populations. Toutes fois, Il convient de souligner qu'un dépassement ponctuel de la teneur maximale autorisée en pesticides ne saurait être interprété comme présentant nécessairement un danger pour la santé du consommateur. En effet, une importante marge de sécurité est associée à la définition de cette valeur limite qui est la LMR.

Le Glyphosate (tableau 6) dont la LMR tourne entre 0,05 et 0,25mg/kg (SPIA) selon les cultures est présent dans les extraits à de faibles concentrations. En effet pour tous les extraits qui ont été analysés, on a trouvé des concentrations qui ne dépassent pas 0,02mg/kg. On peut même dire que dans les quelques extraits où le Glyphosate a été détecté, il n'est présent que sous forme de traces. Ces très faibles concentrations notées sont soit dues à une légère utilisation du produit, au respect strict des conditions d'emplois du produit, à la rémanence et au respect du délais de récolte. Ainsi la consommation de ces produits ne présente pas de risque pour la santé des populations.

Pour le cuivre de l'oxychlorure de cuivre ou spicuvire (tableau 7), tous les extraits étudiés présentent des concentrations qui sont inférieures à la LMR du pesticide qui est de 0,7mg/kg (SPIA). On peut dire donc que le pesticide est détecté dans les extraits analysés car les concentrations du pesticide trouvées dans les différents extraits sont comprises entre 0,03mg/kg dans l'extrait de patate et 0,65mg/kg dans l'extrait de mil non lavé. On peut aussi noter que la plupart des extraits ont des concentrations légèrement inférieures à la LMR. Ces résultats nous conduisent à dire que la rémanence et la concentration d'emploi du pesticide qui de 5 à 10kg/ha soit 200g de produit par pulvérisateur de 15litre (SPIA) sont respectées. Ainsi la consommation de ces produits par les personnes (légumes et céréales) ne présentent pas de risque pour la santé des populations.

Le tableau 8 montre que la Cyperméthrine n'a pas été détectée dans la majorité des extraits analysés. Elle n'est détectée que dans les extraits d'aubergines et de chou pomme en très faibles concentrations (0,002mg/kg). Cette concentration étant très largement inférieure à la LMR du pesticide (0,5mg/kg) nous pousse à dire que la consommation de ces produits ne présente pas de risques liés à la Cyperméthrine. Ces résultats indiquent que l'utilisation du pesticide est très réduite ou il est utilisé sous de très faibles doses avec un respect total du mode d'emploi.

On peut aussi noter que l'origine des résidus dans les aliments de l'homme est variée. Les sources les plus fréquemment incriminées sont l'environnement, les traitements agricoles et phytosanitaires, les traitements sanitaires et zootechniques et les industries alimentaires.

Il y a donc des résidus de pesticides dans les denrées alimentaires parce qu'il y a utilisation de pesticides. Par conséquent un pesticide peut être détecté dans des extraits sans application de pesticides.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

A la lumière des résultats obtenus tout au long de ce travail, nous pouvons dire qu'au Sénégal, les cultures maraîchères comme les cultures céréalières renferment des résidus de pesticides. En effet, les analyses chromatographique et spectrophotométrique réalisées nous ont permis de déterminer les teneurs en résidus des pesticides (Furadan, Cyperméthrine, Glyphosate et cuivre de l'oxychlorure de cuivre) dans les extraits de légumes et de céréales.

Ainsi on peut dire que parmi les pesticides étudiés, seul le Furadan est retrouvé dans les différents extraits analysés avec des concentrations supérieures à la limite maximale de résidus admissibles (LMR). Le lavage des produits réduirait très

faiblement la teneur en résidus de Furadan. Par conséquent leur consommation peut entraîner des dangers pour la santé des populations. Tous les autres standards de pesticide étudiés se retrouvent sous de très faibles concentrations ou même absents dans les différents extraits. Ce qui pousse à penser que les règles d'utilisation de ces pesticides que sont Cyperméthrine, Glyphosate et cuivre de l'oxychlorure de cuivre sont respectées et par conséquent leur consommation ne présente aucun risque pour la santé des populations.

Ces différents risques ainsi que les nombreux cas d'intoxication souvent rencontrés dans la vie, tous consécutifs à l'utilisation des pesticides devraient faire l'objet d'une étude épidémiologique pour prendre conscience des problèmes posés par la consommation des produits alimentaires contenant des pesticides. De même Avec l'intensification des échanges entre les pays, les questions de résidus ont connu une importance capitale avec plusieurs enjeux dont (FAO ; 1979)

- Des enjeux de santé publique qui stipulent qu'une LMR ne doit pas entraîner un dépassement de la dose journalière admissible (DJA) du pesticide qui représente la quantité qu'un être humain peut ingérer quotidiennement durant toute sa vie sans que cela ait une influence sur sa santé (FAO ;1979) ;

- Des enjeux économiques qui pourraient conduire au rejet de denrées aux frontières par les pays importateurs du fait de la présence de résidus dans les aliments.

Vu ces divers enjeux, les structures spécialisées dans la vente des pesticides ainsi que celles compétentes en matière de protection des végétaux devraient informer les utilisateurs en particuliers les cultivateurs sur la nécessité de respecter les mesures de sécurité lors de leurs utilisations.

L'utilisation des bio pesticides devrait être renforcé pour permettre une réduction des troubles de la santé, les intoxications et les pollutions du sol, de l'environnement et de l'eau.

Ce travail devrait être approfondi dans le cadre d'une Thèse pour connaître les concentrations de pesticides et voir leurs impacts sur les organismes humains.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. ABIOLA F. A. (2003) *Limites maximales de résidus de pesticides dans les produits agricoles d'exportation dans trois pays du CILSS*, Rapport de synthèse, 49pages.
2. ACTA, (2001). Association de Coordination Technique Agricole, Index phytosanitaire, 26^{ème} édition, France, 488pages.

3. ASITEST, (2002). Association Scientifique d'Information Toxicologique et de Surveillance des Thérapeutes- banque de données – Hôpital Fernand Widal, Paris, pp 15-56 ; 105-162.
4. BASSENE.E, (2000): Extraction et Analyse en Phytochimie Thèse; Faculté de Médecine et de Pharmacie, UCAD, 63pages.
5. BELLE R, (2001) *Mécanismes à l'origine des cancers et l'environnement* l'Unité de Recherche Mer & Santé (CNRS-UPMC) de la Station Biologique.
6. BERHAUT J, (1967), Flore du Sénégal.
7. BERNARD-SAVARY.P (2005) le traitement d'échantillon dans la plaque de CCM, une solution élégante et économique. Club de CCM 4pages
8. BONTOYAN W. R., (1985) Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel : Principe de l'analyse des pesticides pp 144.
9. BOSSERET J H, (2000), Pollution des sols : les pesticides – copyright, 8pages.
10. BOYE O. et MBAYE F, (2002) ; Gestion des pesticides au Sénégal DPV; 10pages
11. BRUNELLA Ch., (2001) ; Les pesticides une question de santé publique
12. COLLINGWOOD E. F. (1981): Principaux ennemis des cultures maraîchères au Sénégal (CDH) 95pages
13. COLY O., (2000): Analyse par chromatographie en phase liquide (CPL) et sur couche mince (CCM) des résidus de pesticides dans les cultures maraîchères de la zone des Niayes du Sénégal. DEA biologie végétale, 123pages.
14. DIALLO Kh, (1994), Enquêtes sur les Pesticides utilisés pour la protection des cultures maraîchères dans la zone des Niayes et suivi des

- résidus de trois insecticides (Fenitrothion, Bendiocarbe, Malathion) dans un agro écosystème de mil à Nioro du Rip. Mémoire ENCR, 83pages.
15. DIATTA F, (1997) Pesticides, concepts et classification 18pages.
 16. DOUROUGH H. W and. THORSTENSON J. H; 1975 Analysis for carbamates insecticides and metabolites: journal of chromatography; vol 13 pp212-224
 17. Dr. SUZANNE et Dr. DEOUX. P, (2002) Le guide de l'habitat sain.
 18. DRAF (1999) : Direction Régionale de l'Agriculture et de la Forêt en Bretagne
 19. DÜMMLER Ch, (1993) Pesticides et agriculture tropicale : dangers et alternatives ; 15pages.
 20. ELISE P et al ; (1989) La culture de la tomate, du piment et du poivron – Agrodok séries n°17 ; 55pages
 21. HUGH M. (2000); MAAO ; Classes et modes d'action des herbicides.
 22. IPM (1998) Integrated Pest Management in school,
 23. JOHN. FLANAGAN, (1985) Organisation des Nations Unies pour le Développement Industriel : Principe de formulation des pesticides pp146.
 24. KARANTH N. G. K., (2000) Food protectants and infestation contrôle department (CFTRI) : limiter les taux de résidus de pesticides dans les produits maraîchers
 25. LAVILLE E, (1983) Protection des fruits tropicaux après récolte CIRAD 190pages
 26. LEC STANDARD ; (2006) L'Encyclopédie canadienne Fondation Historica du Canada ; les pesticides
 27. MEAR G., (2003) Nos maisons nous empoisonnent, 7pages.

28. MEPD, DEEC ; (2005) Ministère de l'environnement et de la protection de la Nature, Direction de l'Environnement et des Etablissements Classés: Projet de renforcement des capacités pour la gestion écologiquement rationnelle des Polluants Organiques Persistants (POP) et d'élaboration d'un Plan National de Mise en Oeuvre de la Convention de Stockholm.
29. Nancy Larocque, Noubar J. Bostanian, Gaétan Racette et Jacques Lasnier, (2000) Toxicité des pesticides envers les prédateurs d'acariens dans les vergers de pommiers au Québec ; 4pages
30. NDIAYE I, (2004) ; Principes Actifs de l'Agrochimie (pesticides), cours de DEA en chimie UCAD, 13pages.
31. NOYA S., (1979) : Etude analytique par spectrophotométrie UV et fluorimétrie d'un pesticide employé en agriculture : le carbaryl. DEA de chimie 45 pages.
32. Pesticide Action Network (PAN) Africa (2005) : Pesticides et Pauvreté ; mise en œuvre des conventions internationales relatives aux produits chimiques pour un développement sain et équitable ; Document d'information de la gestion des pesticides au Sénégal, 56pages
33. RACHA AL R, (2005): de la chromatographie en phase liquide à la chromatographie électrocinétique - Université Claude Bernard, Villeurbanne.
34. RELF D, (1997) Formulation des Pesticides
35. Renaudeau P. et al ; 2004 Dosage du bromhydrate de dextrométophane : séparation par HPLC et validation analytique
36. RUEMKER R. V.et. KELSO G. L; (1975). A study of the efficiency of the use of pesticides in agriculture, EPA (Environmental Protection Agency.)

37. SAVARY P. B.(2005) : club de CCM ancienne Eglise 38340 Pommier La Place. Le traitement d'échantillons dans la plaque de CCM ; une solution élégante et économique
38. SCHOFIELD CORYELL ; LE GRAND MENSONGE DES " GUERRES PROPRES "(2002) Au Vietnam, l'agent orange tue encore.
39. SIDIBE R., (2004) : Analyse par chromatographie en phase liquide (CPL) et sur couche mince (CCM) des résidus de pesticide dans les fruits et les légumes de la zone des Niayes. DEA chimie et biochimie des produits naturels 72pages.
40. SPIA, (2006), Société des Produits Industriels Agricoles – insecticides, herbicides, fongicides, semences, matériels agricoles, produits hygiène publique et vétérinaire- catalogue 2002,34pages.
41. THIAME A. et SARR A., (2003) ; Les pesticides au Sénégal 2^{ème} édition ; 43 pages
42. TRANCHANT J., (2005) Technique de l'ingénieur ; Chromatographie en phase gazeuse p.1485
43. US Environmental Protection Agency, (1985) pesticide safety for farmworker, 53pages.
44. ZWEIG G et ASPELIN A L (1975) Rôle des pesticides dans les pays en développement

ANNEXES

LISTE DES FIGURES

Figure1 : Droite de calibration du Carbofuran v (Méthanol 275nm)

Figure2 : Droite de calibration du Glyphosate (Ethanol 254nm)

Figure3 Droite de calibration de la Cyperméthrine (Ethanol 260nm)

Figure4 Droite de calibration de l'Oxychlorure de cuivre (Ethanol 366nm)

Figure5 : Chromatogramme de l'étalon du Furadan et de quelques extraits

Figure6 Chromatogramme de l'étalon du Glyphosate et de quelques extraits

Figure7 Chromatogramme de l'étalon de Cyperméthrine et de quelques extraits

LISTE DES TABLEAUX

Tableau1 : propriétés des pesticides étudiés, les cultures attaquées et les différents ravageurs (DIALLO Kh, 1994).

Tableau2 : Les pesticides utilisés et leur longueur d'onde

Tableau3 : Concentration des solutions standard de pesticide

Tableau4 : Absorbances des différents extraits à 366nm par la Spectrocolorimétrie

Tableau5 : Teneurs en Furadan des différents extraits comparées à la LMR

Tableau6 : Teneurs en Glyphosate des différents extraits comparées à la LMR

Tableau7 : Teneurs en oxychlorure de cuivre (spicuvivre) des différents extraits comparées à la LMR

Tableau8 : Teneurs en cyperméthrine dans les différents extraits et de la LMR admissibles

TABLE DES MATIERES

SOMMAIRE.....	1
DEDICACE.....	2
REMERCIEMENT.....	3
INTRODUCTION.....	4
A RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE.....	6
I. Les produits maraîchers.....	7
I.1 Les légumes.....	7
I.2 Les fruits.....	7
I.3 Les ennemis des cultures maraîchères.....	8
II. Présentation des pesticides	10
II.1 Définition des pesticides.....	10
II.2 Classification des pesticides.....	11
II.2.1 Les herbicides.....	11
-Les triazines.....	11
-Les carbamates.....	12
-Les sulfonylinés	12
-Les ammoniums quaternaires.....	12
-Les acides phenoxyalcanoïques.....	12
II.2.2 Les Insecticides.....	12
II.2.2.1 Les organochlorés.....	12

II.2.2.2 Les organophosphorés.....	13
II.2.2.3 Les carbamates.....	14
II.2.2.4 Les pyréthrine et les phyrethioïdes.....	14
II.2.3 Les fongicides.....	14
II.2.3.1 Les fongicides systémiques.....	14
II.2.3.2 Les fongicides non systémiques.....	14
II.3 Toxicité des pesticides.....	14
II.4 Mode d'action des pesticides.....	15
II.4.1 Chez les végétaux.....	16
II.4.2 Chez les hommes.....	16
II.5 Voies d'exposition aux pesticides.....	17
II.5.1 Intoxications aiguës.....	17
II.5.2 Intoxications subaiguës.....	17
II.5.3 Intoxication chronique.....	17
-troubles endocriniens.....	18
-troubles de la reproduction.....	18
II.6 Rémanence des pesticides.....	18
II.7 Bioaccumulation des pesticides.....	18
II.8 Résistance des pesticides.....	19
II.9 Utilisation des pesticides au Sénégal.....	19
II.10 Formulation des pesticides.....	20

II.10.1 Les formulations liquides.....	21
-les concentrés huileux.....	21
-les concentrés émulsifiables.....	21
-les concentrés aqueux.....	21
II.10.2 Les formulations sèches.....	21
-les poudres mouillables	22
-les poudres solubles.....	22
-les amorces.....	22
 III Méthodes d'analyse des résidus de pesticides.....	22
 III.1 Les méthodes chromatographiques.....	22
III.1.1 Chromatographie sur couche mince.....	22
III.1.2 Chromatographie liquide à haute performance (HPLC).....	23
III.1.3 Chromatographie en phase gazeuse (CPG).....	24
 III.2 Méthodes spectrophotométriques.....	24
III.3 Méthodes enzymatiques.....	25
III.4 Méthodes calorimétriques.....	25
 B : MATERIELS ET METHODES.....	26
 I. Matériels utilisés.....	27
 I.1 Matériels biologiques.....	27
I.1.1 Les produits céréaliers utilisés.....	27
I.1.2 Les produits maraîchers utilisés.....	27
I.2 Matériels de laboratoire.....	27

I.2.1 Matériels d'extraction.....	27
I.2.2 Matériels de purification.....	28
I.2.3 Matériels et conditions d'analyse.....	28
• Appareillage.....	28
• Conditions expérimentales.....	29
I.3 Produits chimiques utilisés.....	29
II Les méthodes d'extraction et de purification des extraits	29
II.1 Méthodes d'extraction des résidus de pesticides.....	30
II.1.1 A partir des céréales.....	30
II.1.2 A partir des produits maraîchers.....	30
II.2 Méthode de purification des extraits.....	31
III.3 Méthodes d'analyse.....	31
III.3.1 Analyse Spectrocolorimétrique	31
III.3.1.1 Longueurs d'onde des différents pesticides utilisés.....	31
III.3.1.2 Détermination des droites de calibration des différents standards de pesticide.....	32
III.3.1.3 Analyse Spectrocolorimétrique des extraits.....	34
III.3.2 Analyse chromatographique par (HPLC) des extraits.....	35
C RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	36
I. Résultats	37

I.1 Droites de calibration des pesticides étudiés.....	37
I.2 Chromatogrammes des étalons et de quelques extraits.....	42
I.3 Détermination de la concentration de pesticides dans les extraits étudiés.....	46
II. Discussion	51
CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	53
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	55
ANNEXES.....	59

RESUME

L'agriculture sénégalaise occupe une place importante dans le secteur économique et se trouve confrontée à l'attaque de divers ravageurs parmi lesquels les insectes nuisibles aux plantes. Pour diminuer l'ampleur de ces attaques, les agriculteurs utilisent de plus en plus des pesticides. Mais ces derniers laissent des traces résiduelles sur et dans les produits traités.

Ainsi nous avons procédé à l'étude des résidus de pesticides Furadan, Cyperméthrine, Glyphosate et Oxychlorure de cuivre dans des céréales et produits maraîchers par deux méthodes qui sont : la chromatographie (HPLC) et la spectrophotométrie.

Les résultats obtenus montrent que pour tous les pesticides étudiés seul le Furadan est retrouvé dans les différents extraits avec des concentrations supérieures à la LMR du pesticide. Mais le lavage des produits réduirait très faiblement la teneur en résidus de Furadan. Par conséquent leur consommation peut entraîner des dangers pour la santé des populations. Tous les autres pesticides étudiés se retrouvent sous de très faibles concentrations. Ce qui pousse à penser que les règles d'utilisation de ces pesticides qui sont Cyperméthrine, Glyphosate et cuivre de l'oxychlorure de cuivre sont respectées et par conséquent la consommation des légumes et céréales contenant ces pesticides ne présente aucun risque pour la santé des populations.

Ces différents résidus de Furadan trouvés dans les produits alimentaires devraient faire l'objet d'une étude épidémiologique pour prendre conscience des problèmes posés par la consommation de ces produits mais aussi de certains enjeux dont des enjeux économiques et des enjeux de santé publique.

Mots clés : *Furadan, Glyphosate, Cyperméthrine, Oxychlorure de cuivre, HPLC, LMR, Spectrocolorimétrie, Légumes, Céréales.*