

ABBREVIATIONS

AIF : Analyse par Injection de Flux

AIT : Absorbance Induit Thermochimiquement

ANSS : Agence National de surveillance sanitaire

APE : Agence américaine de protection de l'environnement

CG : Chromatographie en phase Gazeuse

CGDCE : Chromatographie en phase Gazeuse avec Détection de Capture d'Electron

CL₅₀ : Concentration Létale 50

CLHP : Chromatographie Liquide de Haute Performance

CS : Choréoathétose avec Salivation

DDT : DichloroDiphénylTrichloroéthane

DJA : Dose Journalière Acceptable

DRA : Dose de Référence Aigue

DSR : Déviation Stantard Relative

FEN : Fenvalérate

GABA : Acide Gammaminobutyrique

FJRPCA : Fondation Japonaise pour la Recherche sur les Produits Chimiques Alimentaire

LD : Limite de Détection

LMR : Limite maximale de Résidus

LQ : Limite de Quantification

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

SAC : Société Américaine de Chimie

TABLE DES MATIERES

<i>DEDICACES</i>	<i>I</i>
<i>REMERCIEMENTS</i>	<i>II</i>
<i>ABREVIATIONS</i>	<i>III</i>
<i>TABLE DES MATIERES</i>	<i>IV</i>
<i>LISTES DES FIGURES</i>	<i>VI</i>
<i>LISTE DES TABLEAUX</i>	<i>VII</i>
INTRODUCTION.....	1
PARTIE BIBLIOGRAPHIQUE.....	4
I. GENERALITES SUR LES PYRETHRINOÏDES.....	5
I.1. Classification.....	5
I.2. Formulation.....	6
I.3. Mode d'action.....	6
I.4. Voies de transport.....	6
I.5. Dégradation.....	7
I.6. Contamination de l'eau.....	8
I.7. Exposition humaine.....	8
I.8. Toxicité.....	9
I.8.1 Chez l'homme.....	9
I.8.1.1. Toxicité Aiguë.....	9
I.8.1.2. Toxicité chronique.....	9
I.9. Objectif principal de notre étude.....	10
I.9.1. Définition.....	10
I.9.2. Statut de normalisation.....	10
I.9.3. Dangers chimiques.....	11
I.9.4 Type de formulation.....	11
I.9.5. Présence dans les eaux naturelles.....	11
I.9.6. Dégradation.....	11
I.9.7. Toxicité du fenvalérate.....	13

PARTIE EXPERIMENTALE	14
II.1. Instrumentation	15
II.2. Produits et solvants utilisés.....	15
II.3. Propriétés physicochimiques et toxicologiques du fenvalérate	15
II.3. Procédure expérimentale.....	16
II.3.1. Préparation des solutions	16
II.3.2. Méthodes de mesure	16
II.3.3. Méthodes de calcul des paramètres analytiques	16
II.3.4. Procédures de fortification directe et d'extraction liquide-liquide	17
RESULTATS ET DISCUSSION	18
III.1. Effet de la température	19
III.2. Effet de la concentration de HCl et de NaOH sur l'absorbance	20
III.3. Effet du pH.....	21
III.4. Caractéristiques des spectres d'absorption.....	22
III.5. Performances analytiques de la méthode AIT	22
III.6. Avantages et inconvénients de la méthode AIT	24
III.6.1. INCONVENIENTS.....	24
III.7.2. AVANTAGES	24
III.7. Applications analytiques	25
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	27
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	29

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Photographie de la fleur d'anacetum cinerariifolium ou chrysanthemum cinerariifolium).....	5
Figure 2: photographie montrant les voies de transport des pesticides pyréthriinoïdes dans l'environnement.	7
Figure 3: Mécanisme de photodégradation du fenvalérate.	12
Figure 4: Mécanisme de biodégradation microbienne du fenvalérate.	12
Figure 5: Effet de la température sur l'absorbance du fenvalérate (2×10^{-5} mol L ⁻¹) : A (dans HCl, 10^{-6} mol L ⁻¹), B (dans NaOH, 10^{-6} mol L ⁻¹) et C (dans l'eau).	20
Figure 6: Effet de la concentration sur l'absorbance du fenvalérate (2×10^{-5} mol L ⁻¹).	21
Figure 7 : Effet du pH sur l'absorbance du fenvalérate	21
Figure 8: spectres d'absorption du fenvalérate en milieu aqueux.	22
Figure 9 : Droites d'étalonnage pour la détermination du fenvalérate dans l'eau, HCl et NaOH (0,1 mol L ⁻¹).	23
Figure 10 : Droites d'étalonnage et d'addition standard du fenvalérate dans HCl (0,1 mol L ⁻¹).	26

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques et toxicologiques du Fenvalérate.....	15
Tableau 2: Propriétés spectrales d'absorption UV-Visible et paramètres d'analyse du fenvalérate dans l'eau, dans HCl (0,1 mol L ⁻¹) et dans NaOH (0,1 mol L ⁻¹).....	23
Tableau 3: Détermination du fenvalérate par les méthodes de la littérature.....	25
Tableau 4: Applications analytiques à la détermination du fenvalérate dans l'eau du robinet.	26

INTRODUCTION

La production de masse et l'utilisation généralisée de produits chimiques dans l'agriculture, en particulier les produits phytosanitaires ont entraîné une intensification de l'agriculture avec une augmentation spectaculaire des rendements agricoles. Parmi les produits chimiques les plus utilisés dans notre environnement figurent sans aucun doute les pesticides. Les pesticides (insecticides, raticides, fongicides et herbicides) sont des composés chimiques aux propriétés toxicologiques, dont la première utilisation (DDT) remonte vers la seconde Guerre mondiale, en médecine préventive pour lutter contre les moustiques, responsables de la propagation de la malaria, et en agriculture pour supprimer ou éviter la prolifération des insectes, des parasites, des bactéries, des champignons et les algues. En outre, les pesticides sont également utilisés dans l'aménagement du paysage ornemental, les parcs et les jardins [1, 2]. Ils comprennent un certain nombre de composés caractérisés par une variété de propriétés physicochimiques qui diffère d'une classe à l'autre. En plus de leurs effets bénéfiques sur la protection des cultures, l'usage très répandu des pesticides dans l'agriculture a conduit à une pollution étendue des différentes matrices de l'environnement (sol, eau, air, etc.) par des processus de ruissellement, de drainage, de lessivage ou de volatilisation, mais également à une contamination des aliments d'origine végétales ou animales (fruits, légumes, viandes etc.) [3-7]. Toutefois, une exposition involontaire aux pesticides peut être extrêmement dangereuse pour l'homme et les autres organismes vivants. En effet, Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), environ 1 million d'êtres humains sont touchés par un empoisonnement aigu par contact avec un pesticide. De plus, un taux de mortalité compris entre 0,4 et 1,9 % est enregistré chaque année [8-10]. En réponse, les autorités administratives ainsi que de nombreuses juridictions réglementaires d'au moins 54 pays ont promulgué des valeurs indicatives pour spécifier la concentration maximale autorisée de pesticides dans les matrices environnementales afin de réduire les quantités de pesticides appliquées [11].

Dans ce présent travail, nous nous intéressons sur l'insecticide fenvalérate largement utilisé dans la zone agricole des Niayes au Sénégal. Le fenvalérate (FEN) est un pesticide appartenant à la famille des insecticides pyréthrinoïdes de type II, largement utilisé dans l'agriculture, la sylviculture et l'horticulture pour lutter contre un large spectre d'agent phytopathogènes [12]. C'est une molécule relativement instable à la chaleur et stable à l'humidité. Des études de stabilité établies sur le fenvalérate ont montré qu'il est beaucoup plus stable en milieu acide [13]. Il présente une toxicité à la fois aiguë et cumulative [14]. Dans l'environnement le fenvalérate peut être dégradé par plusieurs processus possibles, notamment la photodégradation, la biodégradation et l'hydrolyse [15]. En tant que contaminant des aliments, les résidus de fenvalérate peuvent être généralement ingérés par l'homme et

présentaient des risques potentiels pour la santé publique [16]. Néanmoins, bien que le maintien de l'activité insecticide soit important, ses effets toxiques sur les organismes non cibles doivent également être pris en compte. C'est ainsi que L'Union Européenne (U.E) a adopté une limite réglementaire pour ses niveaux de concentration allant de 0,02 mg kg⁻¹ à 0,2 mg kg⁻¹ selon les aliments [17].

Au Sénégal, le secteur agricole occupe 60 % de la population, et joue un rôle primordial dans le développement socioéconomique du pays. En effet, cette forte proportion de la population qui s'active dans le secteur agricole plus particulièrement dans la zone maraîchère des Niayes et dans la vallée du fleuve Sénégal, utilise de façon permanente les produits phytosanitaires, y compris le fenvalérate [18, 19]. Mais, à cause du nombre important d'analphabète chez les exploitants agricoles, les pesticides sont massivement utilisés sans information, ni réglementation rigoureuse et adéquate, ce qui pourrait avoir d'une part des conséquences sur leur façon de manipuler et d'autres part engendrer une forte pollution des zones urbaines.

La contribution présentée dans ce mémoire s'inscrit aussi dans le souci d'apporter des solutions immédiates dans les cas de contamination des eaux destinées à des usages divers. Il s'avère nécessaire de développer des méthodes d'analyses sensibles rapides et fiables, parfaitement adaptées à l'analyse et à la détection de résidus de pesticides dans les eaux de surface et souterraines.

À cette fin, nous avons entrepris une étude sur le fenvalérate par l'Absorption Induite Thermochimiquement (AIT).

Ce mémoire comporte essentiellement trois parties :

- Dans une première partie, nous nous proposons d'abord de faire une étude bibliographique sur les pyréthriinoïdes et du fenvalérate en particulier.
- Dans la deuxième partie, nous décrivons le matériel et les différentes procédures expérimentales.
- La troisième partie est consacrée à la présentation des résultats expérimentaux suivis de discussions.

PARTIE

BIBLIOGRAPHIQUE

I. GENERALITES SUR LES PYRETHRINOÏDES

Synthétisés pour la première fois en 1949 pour améliorer leur stabilité et leur activité biologique [20], les pyréthriinoïdes ont cessé d'être de simples produits ménagers pour devenir des agents de lutte antiparasitaire. Ils constituent une classe d'insecticides couramment appliqués en zone urbaine principalement pour la lutte antiparasitaire structurelle, dans les zones agricoles sur des cultures et à la maison dans les sprays et shampooings pour animaux de compagnie. En outre, ces composés interviennent également dans les pratiques de santé publique, comme la lutte contre les parasites du Plasmodium et le virus Zika, qui peuvent être transmis à un hôte humain par des insectes vecteurs [21]. Les pesticides pyréthriinoïdes sont des dérivés synthétisés à partir des pyréthrines naturelles extraites des fleurs de *Chrysanthemum cinerariaefolium*. En raison de leur toxicité relativement plus faible pour les mammifères, de leur activité insecticide sélective et de leur plus faible persistance dans l'environnement, les pyréthriinoïdes synthétiques ont remplacé de manière progressive les pesticides organophosphorés dans la plupart des applications agricoles et ont gagné en popularité dans la gestion des insectes agricoles et urbains au cours des dernières décennies [22-25]. Les molécules de pyréthriinoïdes contiennent généralement 2 à 3 atomes de carbone asymétriques (centres chiraux), ce qui leur confère l'une des chiralités les plus élevées. Une photographie de fleur *Chrysanthemum* est présentée sur la figure 1.



Figure 1 : Photographie de la fleur d'anacetum cinerariifolium ou chrysanthemum cinerariifolium).

I.1. Classification

Les pyréthriinoïdes peuvent être classés en deux grandes catégories en fonction de leurs structures, de leurs propriétés chimiques et neurophysiologiques et de leur action toxicologique. Les pyréthriinoïdes de type I contenant du cyclopropane carboxylique basique et les pyréthriinoïdes de type II contenant un groupe α cyano. La présence d'un groupe cyano dans les types II améliore leurs propriétés insecticides par rapport aux types I. Tous les pyréthriinoïdes

contiennent au moins quatre stéréoisomères, présentant des activités biologiques différentes [26, 27].

I.2. Formulation

Les pyréthrinoïdes sont commercialisés sous forme de mélange racémique de stéréoisomères ou d'isomère chimique unique. Le Butoxyde de pipéronyle agit comme synergiste dans la formulation commerciale des pyréthrinoïdes et inhibe la dégradation métabolique des composés actifs [28].

I.3. Mode d'action

Tous les pyréthrinoïdes affectent les canaux sodiques des filaments nerveux. Ils prolongent le temps d'ouverture et de fermeture des canaux sodiques et leur phase de dépolarisation. De plus, les pyréthrinoïdes de type II affectent les récepteurs GABA dans les filaments nerveux [26, 29-31]. Les pyréthrinoïdes de type I provoquent un empoisonnement appelé « syndrome T », tandis que les pyréthrinoïdes de type II induisent un empoisonnement, appelé « syndrome CS » chez les mammifères [32]. Le syndrome T comprend principalement des symptômes tels qu'un comportement agressif d'épargne, une sensibilité accrue aux stimuli externes, des tremblements fins, des tremblements corporels grossiers, une augmentation de la température corporelle. Les pyréthrinoïdes provoquant une réponse de « choréoathétose avec salivation » sont appelés pyréthrinoïdes du syndrome CS et entraînent une gamme plus large d'événements toxiques en raison d'une libération accrue de neurotransmetteurs. Leurs principaux symptômes se manifestent par la mastication, la salivation abondante, les pattes et l'aviron, des tremblements corporels grossiers, une augmentation de la réaction de sursaut, une locomotion anormale des membres postérieurs, des contorsions sinueuses (choréoathétose) et des crises cloniques et toniques [29].

I.4. Voies de transport

Les pyréthrinoïdes sont principalement transportés en aval des zones agricoles ou urbaines vers les eaux de surface par le biais de ruissellement à travers les canaux de drainage et entraînés leur dépôt dans les sédiments après avoir pénétré les plans d'eau. Ils peuvent également être transportés par volatilisation dans l'atmosphère ou ils subiront différents mécanismes de transformations. Les pesticides pyréthrinoïdes pénètrent les ruisseaux, les océans et les rivières grâce à la pluviométrie et leur transport à travers les sols, peut atteindre les eaux souterraines. Le transport des pesticides pyréthrinoïdes dans les systèmes sol-plante peut se produire selon différents sens et dépend de plusieurs facteurs. En effet, certains rapports

ont indiqué que les plantes peuvent absorber les pesticides des sols et que les résidus de pesticides dans les cultures sont toujours positivement corrélés à ceux des sols. Compte tenu de l'hydrophobicité des pyréthriinoïdes, leur sorption dans les sols, les particules en suspension et dans les sédiments est un processus important dans le milieu aquatique. En raison du transport mondial, des résidus de pyréthriinoïdes ont également été détectés dans certaines régions où ils n'ont jamais été utilisés [33]. Une photographie montrant les voies de transport des pesticides pyréthriinoïdes est représentée sur la figure 2.

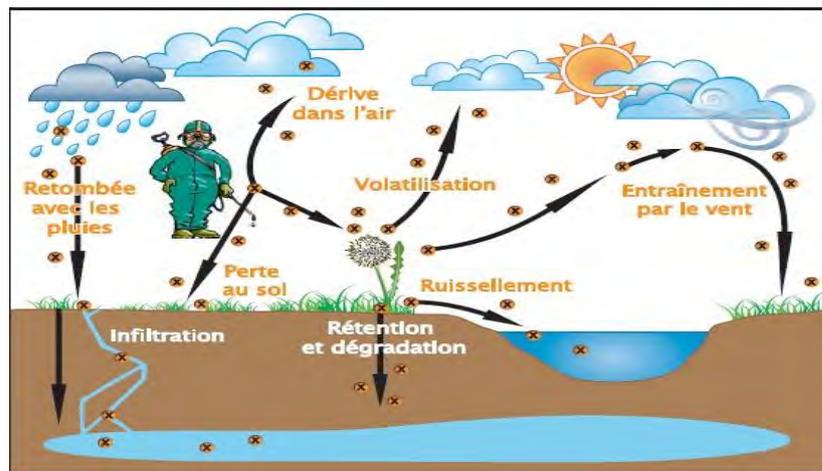


Figure 2: photographie montrant les voies de transport des pesticides pyréthriinoïdes dans l'environnement.

I.5. Dégradation

Les pyréthriinoïdes se dégradent assez rapidement dans les matrices environnementales (sols, eaux, plantes, etc) [32]. Les principaux processus de dégradation sont l'hydrolyse, la thermodégradation, la photodégradation, la biodégradation et l'oxydation des esters en divers sites de la molécule. Les pyréthriinoïdes ont une hydrophobicité élevée et sont rapidement adsorbés dans le matériau particulaire [34]. Puisqu'ils subissent une photolyse dans l'atmosphère, ils sont également dégradés dans les eaux de surface éclairées par le soleil. Les agents photo-sensibilisants présents dans les eaux naturelles comme les acides fulviques et humiques augmentent le taux de photolyse. Les composés pyréthriinoïdes subissent également une hydrolyse dans l'environnement à des taux variables en fonction du pH et de la température. Les pyréthriinoïdes sont facilement dégradés par les microorganismes environnementaux [35]. La biodégradation microbienne des pyréthriinoïdes dans le système aquatique (dans les sédiments et la colonne d'eau) a été reconnue comme jouant un rôle important sur la dégradation des pyréthriinoïdes [36].

I.6. Contamination de l'eau

Le principal danger environnemental associé à l'utilisation des pyréthriinoïdes est la contamination de l'eau douce [37]. Les pyréthriinoïdes sont absents de l'eau naturelle non affectée par les activités humaines. Mais l'utilisation mondiale de pesticides pyréthriinoïdes produit des polluants qui peuvent atteindre et influencer l'écosystème aquatique. Ils peuvent pénétrer dans l'écosystème aquatique par un certain nombre de voies différentes. Généralement les pesticides pyréthriinoïdes pénètrent directement dans l'eau en raison d'une mauvaise application (contact avec l'eau lors du traitement des cultures sous fort vent ou utilisation d'une application aérienne traitement des cultures, fuite de pesticides lors du pompage de l'eau dans le laveur), ils pénètrent également dans l'eau lors de l'élimination des résidus non utilisés (en raison du déversement du reste de pesticides ou lors du rinçage des réservoirs à l'eau, en raison d'une mauvaise manipulation des colis), ou en raison d'accidents pendant le transport. Les pesticides pénètrent également dans l'eau par ruissellement des produits traités dans l'environnement [38]. Des résidus de pyréthriinoïdes dans l'eau ont été détectés à proximité de zones agricoles ou urbaines du monde entier. Ces derniers ont également été fréquemment signalés dans des plans d'eau en Californie. La Transperméthrine a été détectée dans les bassins du sud de la Californie à une concentration de $0,13 \text{ g L}^{-1}$ [39]. Il s'agissait également de la plus forte concentration de ce résidu signalée à l'échelle mondiale (sans compter la Chine). Cette concentration élevée était principalement due à une utilisation massive des pesticides pyréthriinoïdes [39].

I.7. Exposition humaine

L'exposition aux pyréthriinoïdes peut être professionnelle ou nonprofessionnelle et peut se produire de plusieurs manières, telles que l'inhalation et les voies orale et cutanée. La majorité de la population n'est pas substantiellement exposée aux pyréthriinoïdes par inhalation et par voie cutanée, car l'absorption est principalement causée par la manipulation de produits ménagers avec des pyréthriinoïdes dans leur formule.

L'exposition orale est la principale voie de contamination dans la population générale en raison de l'ingestion de produits alimentaires contenant des résidus de pyréthriinoïdes [40, 41]. La présence de résidus de pyréthriinoïdes sur les produits alimentaires constitue un risque important pour la santé humaine. Par conséquent, les niveaux de résidus de pesticides sont établis en fonction de paramètres tels que la limite maximale de résidus (LMR), la dose journalière acceptable (DJA) et la dose de référence aiguë (DRA). Ces limites sont déterminées par les agences de régulation nationales et internationales et varient selon ces agences. Parmi ces

agences on peut citer : le Codex Alimentaires (OMS / ONUAA), l'Agence américaine de protection de l'environnement (APE), la base de données européenne sur les pesticides, la Fondation japonaise pour la recherche sur les produits chimiques alimentaires (FJRPCA) et l'Agence Nationale de Surveillance Sanitaire (ANSS). Ces agences visent à protéger la santé humaine et la qualité de l'environnement.

I.8. Toxicité

Des études de toxicité ont révélé plusieurs effets induits par les pyréthriinoïdes sur la vie humaine et marine. L'application à grande échelle des pyréthriinoïdes affecte les humains et les animaux.

I.8.1 Chez l'homme

Les pyréthriinoïdes sont de plus en plus utilisés en agriculture, en santé publique et en élevage et sont réputés présenter une toxicité humaine relativement faible. Cette toxicité peut être aiguë ou chronique.

I.8.1.1. Toxicité Aiguë

Bien que la toxicité aiguë des insecticides pyréthriinoïdes pour les mammifères soit considérée comme modérée, plusieurs effets aigus sur la santé humaine ont été observés [42]. Environ 200 cas d'intoxication professionnelle aiguë aux pyréthriinoïdes résultant d'une manipulation inappropriée ont été signalés pour la première fois en Chine en 1982 [43]. La majorité des cas impliquaient une exposition à la deltaméthrine, suivie du fenvalérate, de la cyperméthrine et d'autres pyréthriinoïdes (cyfluthrine, fenpropathrine). Dans une enquête épidémiologique menée en Chine, la prévalence de l'intoxication aiguë aux pyréthriinoïdes chez 3113 pulvérisateurs de pesticides était de 0,38% [44]. En effet, les premiers symptômes d'intoxication se manifestaient par des sensations de brûlure et des démangeaisons au visage ou des étourdissements qui se développaient généralement de 4 à 6 heures après l'exposition. Des réactions d'hypersensibilité telles que la respiration sifflante, éternuements, essoufflement et bronchospasme peuvent également être notées [45-47].

I.8.1.2. Toxicité chronique

En plus de l'exposition professionnelle, l'utilisation inconsciente des pyréthriinoïdes dans les maisons et les bureaux a conduit à une exposition chronique chez des individus. L'adsorption des pyréthriinoïdes par de petites particules de poussière et diverses autres surfaces en fait des substances potentiellement toxiques [48]. Les pyréthriinoïdes étant également utilisés pour

désinfecter les aéronefs, la présence de 3-phénoxybenzaldéhyde dans les échantillons d'urine des agents de bord (18 à 65 ans) a clairement indiqué une exposition aux pyréthriinoïdes dans différents groupes d'âge d'humains [49]. Les symptômes d'intoxication commencent souvent par des douleurs épigastriques, des étourdissements, des maux de tête, des nausées, de l'anorexie, de la fatigue, une augmentation de la sécrétion stromale, une fasciculation musculaire et des vomissements. De plus, dans les cas graves d'empoisonnement, des crises convulsives, des troubles de la conscience, une dyspnée, une cyanose et un œdème pulmonaire surviennent principalement [50].

Face à ces risques plusieurs méthodes d'analyse ont été mises au point pour la détermination de résidus de pyréthriinoïdes dans différentes matrices environnementales dont le plus souvent les méthodes chromatographiques [51-56], spectrophotométriques [57], fluorimétriques [19, 58-61].

I.9. Objectif principal de notre étude

La contribution présentée dans ce mémoire répond en partie à cette préoccupation et s'inscrit aussi dans le souci d'apporter des solutions immédiates dans les cas de contamination des eaux destinées à des usages divers. Il s'avère nécessaire de développer une méthode d'analyse simple, sensible, rapide et fiable, parfaitement adaptée à l'analyse et à la détection de résidus de pyréthriinoïdes dans les eaux de surface et souterraines. À cette fin, nous avons entrepris une étude sur un insecticide pyréthriinoïde (le fenvalérate) qui se dégrade sous l'effet de la chaleur par absorption induite thermochimiquement (AIT).

I.9.1. Définition

Le fenvalérate (FEN), un pyréthriinoïde synthétique de type II avec un groupe α -cyano, est devenu un pesticide agricole important en raison de ses actions sur un large éventail d'insectes.

I.9.2. Statut de normalisation

Pour garantir la sécurité alimentaire humaine, l'union européenne a fixé le niveau de tolérance pour le fenvalérate comme limite maximale de résidus (LMR). La LMR a été fixée pour le FEN à $2 \mu\text{g g}^{-1}$ dans les céréales ; $0,1 \mu\text{g g}^{-1}$ dans les haricots, le lait et les grains de tournesol ; et $0,2 \mu\text{g g}^{-1}$ dans les fruits à coque, la farine de blé et le concombre [62].

I.9.3. Dangers chimiques

La substance se décompose en chauffant fortement au dessus de 150°C produisant des fumées toxiques comprenant du cyanure d'hydrogène et du chlorure d'hydrogène [63].

I.9.4 Type de formulation

C'est une entité chimique qui se présente sous forme de concentré émulsifiable, de concentré à très faible volume, de poussière et de poudre mouillable.

I.9.5. Présence dans les eaux naturelles

Une étude a identifié des résidus de FEN jusqu'à 1,246 mg L⁻¹ dans les eaux de surface et 0,349 mg L⁻¹ dans les eaux usées à Beijing, en Chine [64]. Le FEN a également été trouvée dans l'environnement aquatique universel, y compris l'eau et les sédiments, ce qui a augmenté le risque de bioaccumulation et d'amplification [65]. Compte tenu de la présence du FEN dans le système aquatique, les risques écologiques potentiels suscitent aujourd'hui de grandes inquiétudes.

I.9.6. Dégradation

Dans l'environnement naturel, les pyréthriinoïdes peuvent être dégradés par plusieurs processus possibles, y compris la photodégradation, la biodégradation et l'hydrolyse. Le fenvalérate est l'un des pyréthriinoïdes synthétiques les plus persistants dans les sols [66]. Le taux de dégradation du fenvalérate dans le sol dépend du type de sol, de l'humidité, de la température et de l'activité microbienne. La dégradation microbienne est plus rapide dans des conditions aérobies et les produits transformés ne persistent pas plus longtemps que le composé d'origine [67]. Les microbes jouent un rôle important dans la dégradation et la détoxification des résidus de pyréthriinoïdes dans l'environnement, et de nombreuses bactéries dégradant les pyréthriinoïdes ont été isolées et caractérisées [68]. La photodégradation est le processus de dégradation le plus courant dans l'environnement et présente l'avantage d'avoir un taux de dégradation plus élevé et d'être plus rapide que la biodégradation et l'hydrolyse. Parmi ces processus de dégradation du fenvalérate nous allons donner deux processus de dégradation : un processus de photodégradation du fenvalérate qui a été développé par P. Liu et al [14] et un processus de biodégradation microbienne développé par J. Tang et al [69]. Ces mécanismes de dégradation du fenvalérate sont représentés sur les figures 3 et 4.

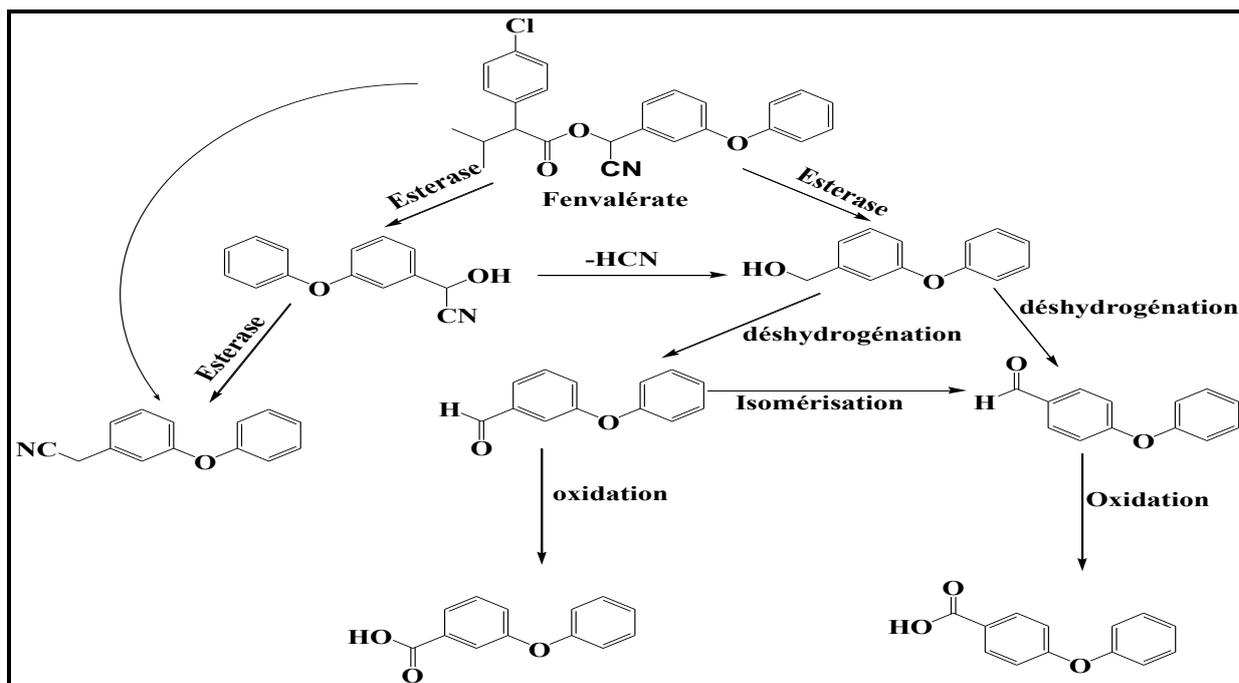


Figure 3: Mécanisme de photodégradation du fenvalérate.

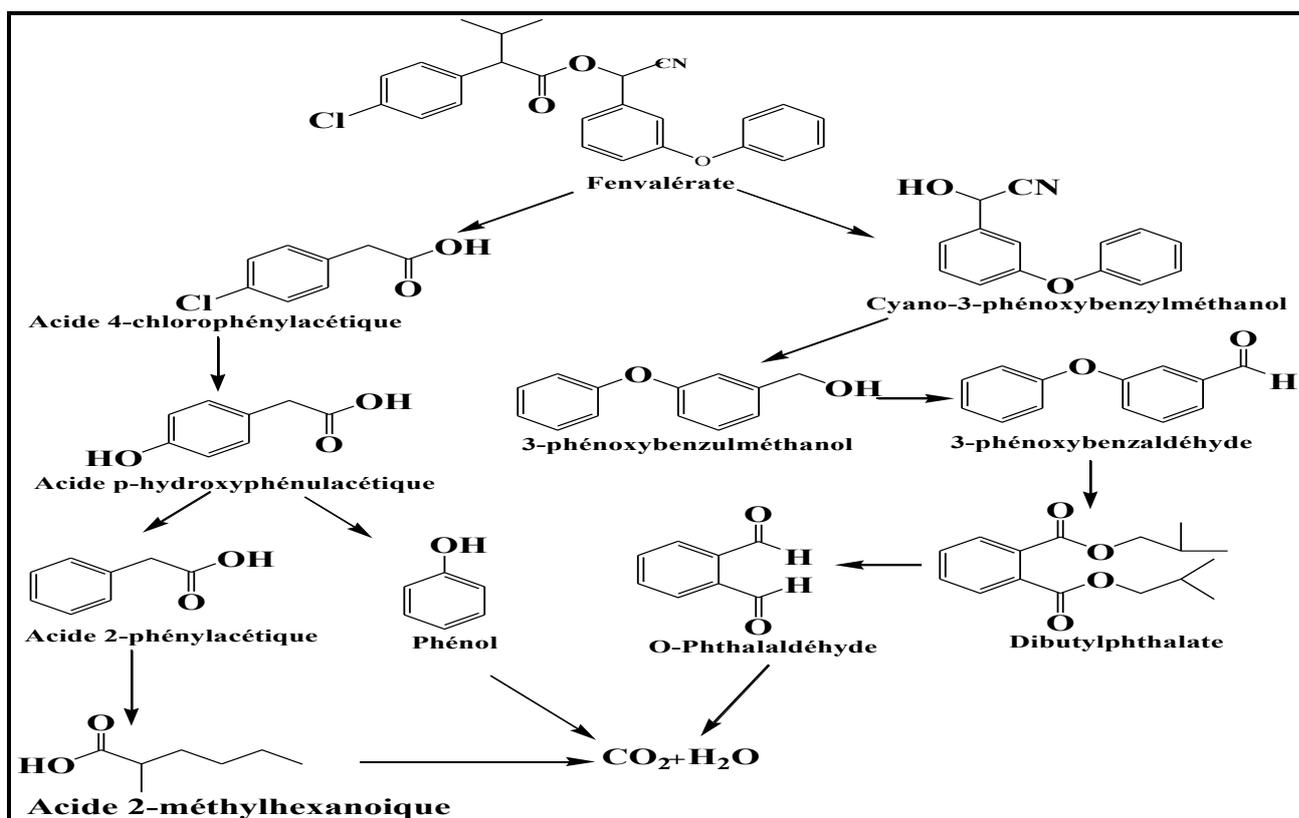


Figure 4: Mécanisme de biodégradation microbienne du fenvalérate.

I.9.7. Toxicité du fenvalérate

De plus en plus de preuves suggèrent que le FEN a des effets toxiques sur les adultes, notamment l'asthme, les allergies, la neurotoxicité et les perturbations endocriniennes [70], parmi lesquels la neurotoxicité potentielle attire le plus l'attention. Une étude sur un petit échantillon de population a révélé que l'exposition maternelle aux pyréthrinoïdes pendant la grossesse était associée à une diminution significative du poids à la naissance [71].

PARTIE

EXPERIMENTALE

II. PARTIE EXPERIMENTALE

II.1. Instrumentation

Les spectres d'absorption ont été réalisés à l'aide d'un appareil de spectrophotométrie THERMO SCIENTIFIC GENESYS 10S UV-Vis v4.006 2L9U285217 équipé d'une lampe de tungstène (balayant la zone de l'UV) et d'une lampe d'hélium (balayant la zone du Visible). Nous avons utilisé également deux cuves en quartz à deux faces d'épaisseur optique de 1cm. Une balance électronique de précision FISHER SCIENTIFIC (1mg) de modèle PPS213 a permis de faire les pesées nécessaires. Une plaque magnétique chauffante de type IKA RCT digital de modèle RCT D S000 a été aussi utilisée. Les mesures ont été réalisées à différentes températures à l'aide d'un thermomètre à mercure.

II.2. Produits et solvants utilisés

La fenvalérate (99,5%), l'hydroxyde de sodium (99%), l'acide chlorhydrique (37% et $d = 1,2$) et le chloroforme utilisés proviennent de chez Sigma Aldrich et l'éthanol (98%) utilisé provient de Prolabo (France).

II.3. Propriétés physicochimiques et toxicologiques du fenvalérate

Quelques propriétés physicochimiques et toxicologiques sont présentées dans le tableau 1.

Tableau 1 : Propriétés physicochimiques et toxicologiques du Fenvalérate

Nom chimique	[cyano-[3-(phénoxy) phényl] méthyl] 2-(4-chlorophényl) -3-méthylbutanoate
Formule brute	$C_{25}H_{22}ClNO_3$
Poids moléculaire (g. mol ⁻¹)	419,91
Famille chimique	pyréthrinoïde
Classification	Insecticide, acaricide de contact
Point d'ébullition	300 ° C à 4,93 kPa (37 mmHg)
Densité relative	1,175 à 25 ° C
Solubilité dans l'eau	< 2 µg L ⁻¹
Pression de vapeur	0,037 mPa à 25 ° C
Nom commercial	Sumicidin
Point de fusion	59 à 60 ° C
LD ₅₀	3200 mg kg (eau) voie oral

II.3. Procédure expérimentale

II.3.1. Préparation des solutions

Les solutions mères de fenvalérate ont été préparées dans l'éthanol à une concentration de 10^{-3} mol L⁻¹. Les solutions mères d'hydroxyde de sodium et d'acide chlorhydrique ont été préparées dans l'eau distillée à une concentration de 1 mol L⁻¹. Les solutions de travail de fenvalérate de concentration 2×10^{-5} mol L⁻¹ sont obtenues après prélèvement de 200 µL à l'aide d'une micropipette allant de 20-1000 µL (Gilson, France) et dilution dans une fiole de 10 mL. Toutes les solutions de fenvalérate étaient mises à l'abri de la lumière et conservées dans un réfrigérateur afin d'éviter d'éventuelles transformations photochimiques. L'utilisation d'un papier d'aluminium pour l'emballage des flacons en verres contenant les solutions mères de fenvalérate était nécessaire pour la conservation du produit.

II.3.2. Méthodes de mesure

Les courbes de variation d'intensité d'absorption en fonction de la température ont été établies à la longueur d'onde maximale. Nous avons procédé par chauffage de la solution de fenvalérate avec une plaque magnétique chauffante de marque IKA RCT digital (Allemagne), la solution ainsi chauffée est mise dans la cuve en quartz et la température est mesurée avec un thermomètre (Allemagne S/N) puis le spectre est enregistré. Les droites d'étalonnage $A = f(C)$, ont été établies à la longueur d'onde d'absorption maximale à température ambiante par la méthode des ajouts successifs.

II.3.3. Méthodes de calcul des paramètres analytiques

Les limites de détection (LD) et de quantification (LQ) sont définies respectivement comme étant la concentration du FEN qui correspond à un rapport signal sur bruit de fond égale à, respectivement 3 et 10 (critère d'IUPAC).

Les expressions suivantes ont permis de calculer la limite de détection (LD), la limite de quantification (LQ) et la déviation standard relative (DSR).

$A = \alpha C$ avec α (la pente)

$$LD = \frac{3\sigma_s}{\alpha} \quad LQ = \frac{10\sigma_s}{\alpha} \quad DSR = \frac{100\alpha\sigma_{\bar{A}}}{\bar{A}} \quad \text{avec } \sigma_s : \text{écart type de l'absorbance}$$

du solvant unique ($n = 10$) et $\sigma_{\bar{A}}$: écart type de l'absorbance \bar{A} du fenvalérate ($n = 3$) mesuré pour la même concentration.

II.3.4. Procédures de fortification directe et d'extraction liquide-liquide

- **Fortification :** 250 μL de fenvalérate ($10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$) ont été introduits dans une fiole de 50 mL, puis le volume est complété avec l'échantillon d'eau de robinet jusqu'au trait de jauge, ce qui équivaut à une concentration de $5 \times 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ de fenvalérate dans l'échantillon d'eau réelle à analyser.
- **Extraction :** 5 mL d'échantillon complété à 10 mL avec le chloroforme sont introduits dans l'ampoule à décanter et agités vigoureusement pendant 5 min. Nous avons effectué trois extractions successives des phases aqueuses et les différentes phases organiques sont collectées dans un bécher. Nous y avons ensuite rajouté du sulfate de sodium Na_2SO_4 anhydre pour éliminer les traces d'eau avant évaporation à sec à l'air libre pendant 24 h.
- **Pourcentage de récupération :**

Les résidus de pesticides sont ensuite récupérés dans le solvant d'analyse (éthanol). Nous avons effectué des ajouts successifs de concentrations croissantes du FEN comprises entre 0,84 et 12 $\mu\text{g mL}^{-1}$. Les mesures d'absorbance sont par la suite effectuées aux conditions optimales.

Le pourcentage de récupération est défini comme étant le rapport de la concentration de C_t et la somme des concentrations ($C_o + C_a$) [19].

$$\%R = \frac{C_t}{C_a + C_o} \times 100$$

Avec,

C_t = concentration du pesticide mesurée lors de la mesure de l'absorbance à l'aide de la droite d'étalonnage.

C_a = concentration ajoutée.

C_o = concentration évaluée à blanc.

RESULTATS ET DISCUSSION

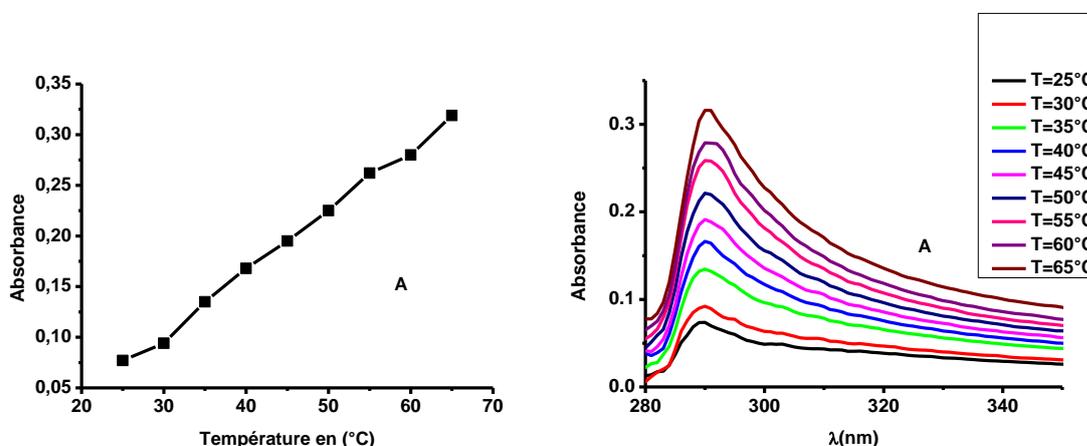
III. RESULTATS ET DISCUSSION

Dans ce travail, nous avons appliqué la méthode d’Absorption Induite Thermochimiquement (AIT) à l’analyse quantitative du fenvalérate dans l’eau, dans une solution de HCl et une solution de NaOH. Cette nouvelle technique d’Absorption Induite Thermochimiquement est utilisée pour analyser le pesticide fenvalérate dans l’eau du robinet.

Etant donné que la sensibilité de la méthode d’Absorption Induite Thermochimiquement peut dépendre de plusieurs facteurs tels que la température, la concentration de HCl et de NaOH et le pH du milieu, nous nous proposons d’optimiser ces derniers.

III.1. Effet de la température

La température est un facteur important qui peut influencer sur l’intensité d’absorption des composés organiques. Nous avons donc examiné l’effet de la température sur les absorbances du fenvalérate à différentes concentrations d’acide et de base dans l’eau. Pour ce faire, nous avons fixé la concentration du fenvalérate à $2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ en solution. Cette solution chauffée à l’aide d’une plaque chauffante est placée dans une cuve en quartz et la température est mesurée avec un thermomètre puis le spectre est enregistré à la longueur d’onde d’absorption maximale. Nous avons fait varier la température de 25 à 65 °C et nous avons tracé les courbes de variation de l’absorbance en fonction de la température (Figure 5A, B et C). La figure 5, montre que la température n’a pas d’influence significative sur la forme du spectre mais plutôt une augmentation importante de l’absorbance en milieu acide, basique et neutre. On observe une seule bande d’absorption comprise entre 290 et 293 nm pour tous les spectres d’absorption enregistrés.



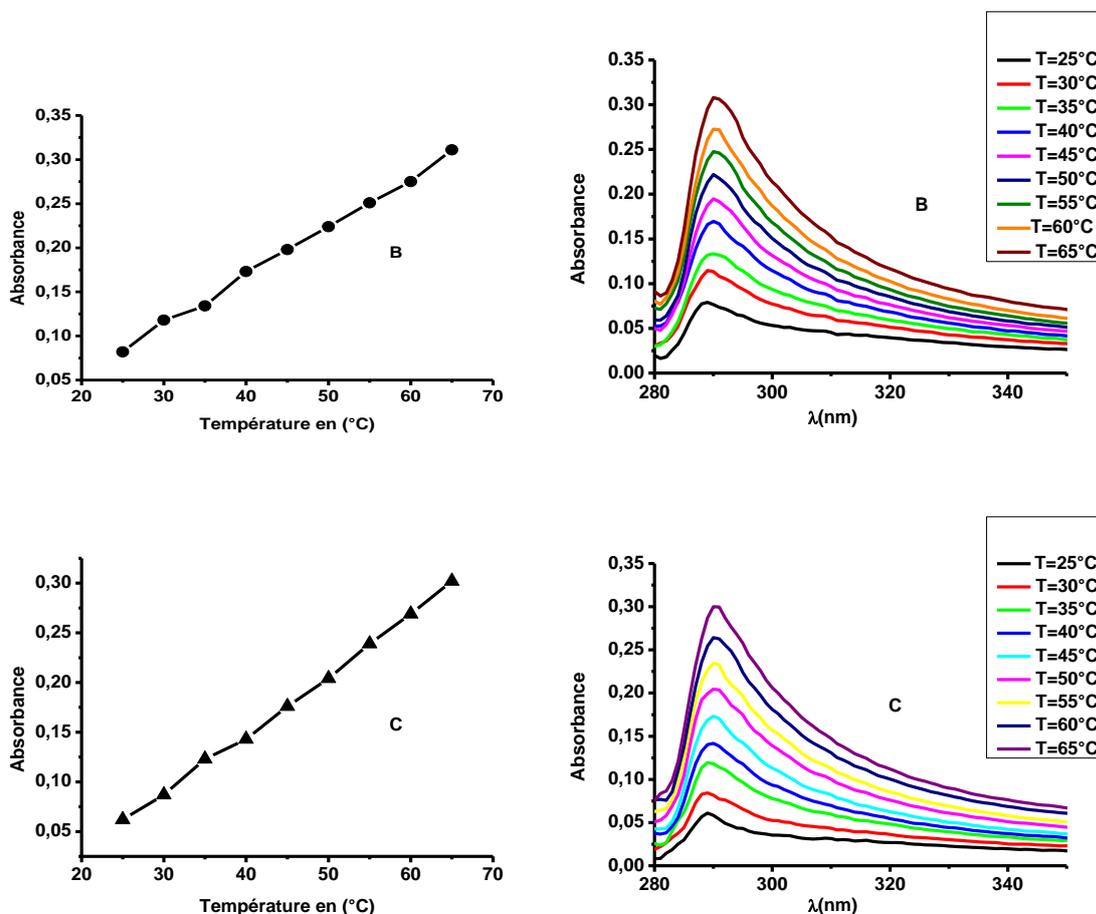


Figure 5: Effet de la température sur l'absorbance du fenvalérate (2×10^{-5} mol L⁻¹) : A (dans HCl, 10^{-6} mol L⁻¹), B (dans NaOH, 10^{-6} mol L⁻¹) et C (dans l'eau).

III.2. Effet de la concentration de HCl et de NaOH sur l'absorbance

Nous avons étudié l'influence de la concentration de HCl et du NaOH sur l'absorbance de la substance à analyser à la température ambiante afin d'optimiser leur concentration (Figure 6). Dans ces conditions une augmentation de l'absorbance a été observée lorsqu'on augmente la concentration de HCl et de NaOH en solution aqueuse contenant 2×10^{-5} mol L⁻¹ de fenvalérate. La détermination de la concentration de l'acide et de la base nous a permis de sélectionner la concentration de travail afin d'augmenter l'absorbance.

Ainsi, nous avons mesuré l'absorbance de l'échantillon en faisant varier la concentration du HCl et du NaOH de 10^{-6} mol L⁻¹ à 10^{-1} mol L⁻¹. Les résultats ont montré que l'absorbance augmente avec la concentration en HCl et NaOH (Figure 6). En comparant l'absorbance du fenvalérate aux deux concentrations (10^{-6} mol L⁻¹ et 10^{-1} mol L⁻¹), nous avons constaté que l'absorbance est plus élevée dans les milieux d'acides forts et de bases fortes. Pour la suite des travaux, les concentrations de travail de 10^{-1} mol L⁻¹ pour HCl et NaOH ont été retenues.

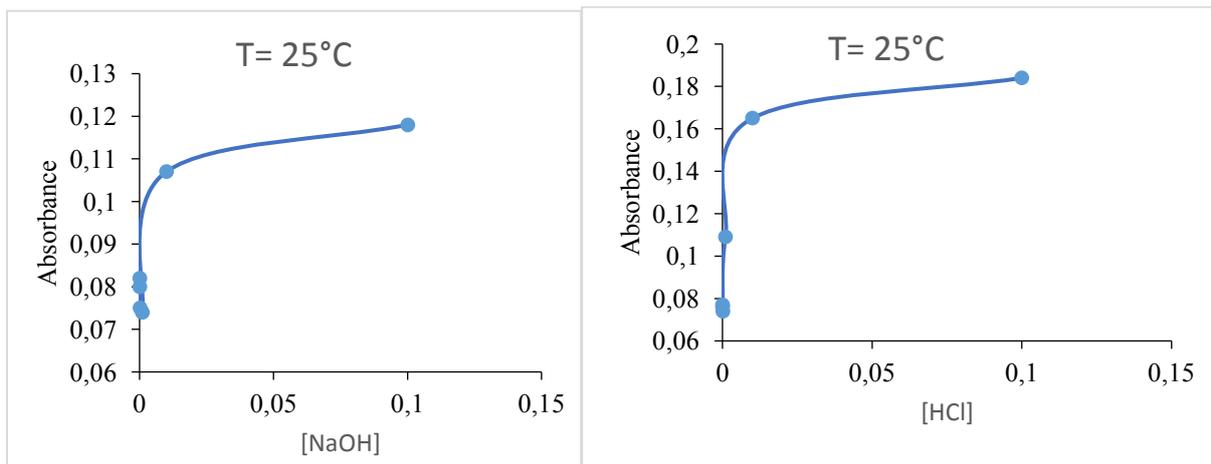


Figure 6: Effet de la concentration sur l'absorbance du fenvalérate ($2 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$).

III.3. Effet du pH

Nous avons étudié l'effet du pH sur l'absorbance du fenvalérate en solution aqueuse. La courbe de l'absorbance en fonction du pH a été établie dans la région du pH de 1 à 13. Le pH a été ajusté à l'aide de solutions de HCl et de NaOH. Les résultats obtenus montrent que les courbes de l'absorbance en fonction du pH présentent une allure plutôt hétérogène avec deux maxima atteinte à pH 1 et 13 (Figure 7). Toutefois, l'absorbance est plus élevée à pH 1. Ces valeurs de pH optimales confirment le choix de la concentration de travail à $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de HCl et NaOH. Ce qui permet de dire que le fenvalérate est plus soluble en milieu aqueux pH 1 et 13.

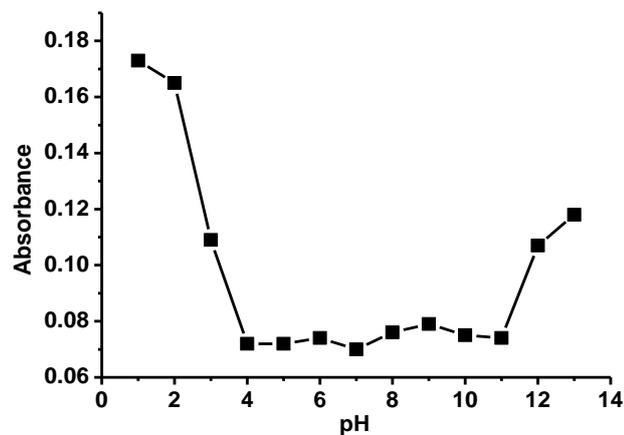


Figure 7 : Effet du pH sur l'absorbance du fenvalérate à 25°C.

III.4. Caractéristiques des spectres d'absorption

Nous avons représenté sur la Figure 8, les spectres d'absorption UV-visible du fenvalérate (2×10^{-5} mol L⁻¹) dans l'eau, le HCl (0,1 mol L⁻¹) et le NaOH (0,1 mol L⁻¹). Ces spectres sont caractérisés par une seule bande de longueur d'onde comprise entre 290 et 293 nm selon le solvant. Les coefficients d'absorption molaires (ϵ_{\max}) s'échelonnent de 3100 à 9200 L mol⁻¹ cm⁻¹ (tableau 2). Ces valeurs de ϵ_{\max} , très supérieures à 1000 L mol⁻¹ cm⁻¹, indiquent que ces bandes d'absorption peuvent être attribuées à la délocalisation des électrons π de la molécule c'est à dire à des transitions électroniques $\pi \rightarrow \pi^*$.

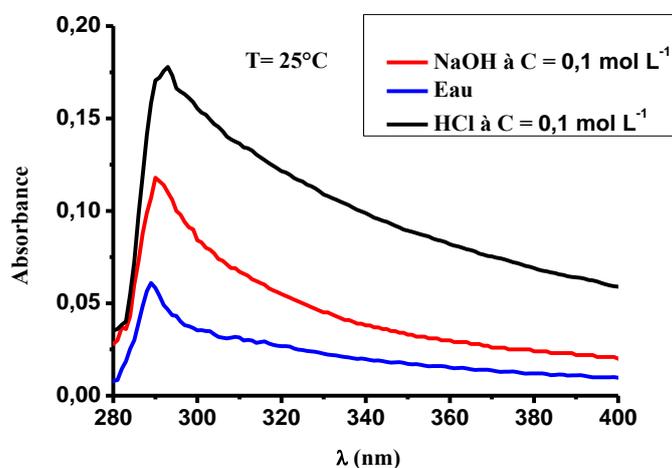


Figure 8: Spectres d'absorption du fenvalérate en milieu aqueux à 25°C.

III.5. Performances analytiques de la méthode AIT

Nous avons étudié les performances analytiques de la méthode dans l'eau, le HCl (0,1 mol L⁻¹) et dans le NaOH (0,1 mol L⁻¹) en traçant les courbes d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la concentration du fenvalérate (Figure 9). Le tableau 2 résume les données analytiques et spectroscopiques obtenues. La linéarité des courbes d'étalonnage est vérifiée pour des domaines de concentrations s'étendant sur un à deux ordres de grandeur. Le coefficient de corrélation est égal à 0,996, indiquant une bonne précision des courbes. La déviation standard relative (DSR) comprise entre 0,47 et 1,18 % est relativement faible, et témoigne de la reproductibilité de nos mesures. Les limites de détection et de quantification obtenues par cette méthode sont relativement basses, elles sont comprises, respectivement, entre 0,05 et 0,07 $\mu\text{g mL}^{-1}$ et 1,65 et 2,22 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

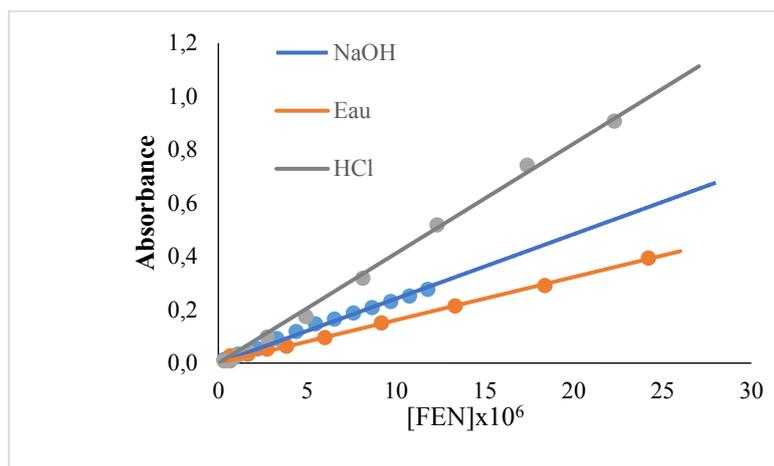


Figure 9 : Droites d'étalonnage pour la détermination du fenvalérate dans l'eau, HCl et NaOH (0,1 mol L⁻¹) à 25°C.

Tableau 2: Propriétés spectrales d'absorption UV-Visible et paramètres d'analyse du fenvalérate dans l'eau, dans HCl (0,1 mol L⁻¹) et dans NaOH (0,1 mol L⁻¹) à 25° C.

Solvant	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{a}}$ (nm)	ϵ^{b} (mol ⁻¹ L cm ⁻¹)	LD ^c ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	LQ ^d ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	r_2^{e}	DL ^f ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	DSR ^g (%) (n = 3)
HCl (0,1 mol L ⁻¹)	290	9200	0,05	1,65	0,996	0,24-34,30	1,18
NaOH (0,1 mol L ⁻¹)	290	5900	0,07	2,22	0,996	0,24-35,28	0,46
Eau	290	3100	0,06	1,94	0,996	0,24-11,73	0,90

^a λ_{abs} = longueur d'onde d'absorption maximale ; ^b ϵ = coefficient d'absorption molaire ; ^c LD = Limite de détection, définie par la concentration d'analyte donnant un rapport signal sur bruit (S/N) égal à 3 (critère IUPAC) ; ^d LQ = Limite de quantification, définie par la concentration d'analyte donnant un rapport signal sur bruit (S/N) égal à 10 (critère IUPAC) ; ^e r_2 = coefficient de corrélation; ^f DL = domaine de linéarité; ^g DSR = déviation standard relative.

III.6. Avantages et inconvénients de la méthode AIT

III.6.1. INCONVENIENTS

Cette étude présente beaucoup de difficultés aux températures supérieures à 25°C. Comme l'absorbance augmentait avec la température, nous devons tracer les droites d'étalonnage à la température de 65°C mais nous n'avons pas réussi à obtenir des mesures précises dans ces conditions expérimentales. De plus ces conditions ne permettent pas d'établir les droites d'étalonnage par ajout successif. Il serait donc judicieux d'utiliser un spectrophomètre d'absorption UV couplé par un Peltier pour faire les analyses à des températures supérieures à 25°C. Ces différentes observations ont permis d'établir les droites d'étalonnage et d'effectuer l'application analytique du fenvalérate dans l'eau du robinet par la méthode d'addition standard à 25°C.

III.7.2. AVANTAGES

Nos résultats obtenus à 25°C présentent plusieurs avantages analytiques par rapport aux autres méthodes décrites dans la littérature (tableau 3). Les faibles valeurs LDs obtenues dans ce travail, suggèrent que la méthode peut être considérée comme appropriée et très sensible pour l'analyse du fenvalérate dans les eaux de surface et souterraines. Cette méthode AIT constitue une grande amélioration en termes de sélectivité, par rapport aux autres méthodes précédemment rapportées pour la quantification du fenvalérate. Les LDs obtenues sont inférieures à certaines méthodes rapportées précédemment mais supérieures à d'autres pour plusieurs méthodes analytiques de détermination du fenvalérate. De plus, notre méthode est plus facile à réaliser avec un coût moindre que les méthodes chromatographiques et fluorimétriques qui nécessitent beaucoup de solvants organiques. L'intérêt principal de notre méthode AIT est qu'elle est adaptée à l'analyse des résidus de fenvalérate en milieu aqueux.

Tableau 3: Détermination du fenvalérate par les méthodes de la littérature

Méthodes	Matrices	LD	Réf
FIP	Eaux	$(0,01-0,66) \times 10^{-3} \mu\text{g mL}^{-1}$	[19]
CLHP-DF	Aliments	$0,19 \mu\text{g g}^{-1}$	[51]
CLHP	Piments	$0,040 \mu\text{g g}^{-1}$	[52]
CLHP	Mangues et Raisins	$0,030 \mu\text{g mL}^{-1}$	[53]
CG-DCE	Blé	$0,020 \mu\text{g g}^{-1}$	[54]
CG-DCE	Fruits de Tomates	$14 \mu\text{g mL}^{-1}$	[55]
CG-SM	Œufs de poules	$0,001 \mu\text{g g}^{-1}$	[56]
UV-VISIBLE	Formulations	$0,014 \mu\text{g mL}^{-1}$	[57]
FIP-IFP	Eau du robinet	$0,210 \mu\text{g mL}^{-1}$	[68]
FIP-AIF	Eau du robinet	$0,010 \mu\text{g mL}^{-1}$	[59]
FIP-SS	Formulations	$0,007 \mu\text{g mL}^{-1}$	[60]
FIP-SS	Eau du robinet	$0,022 \mu\text{g mL}^{-1}$	[61]

III.7. Applications analytiques

Nous avons effectué des applications analytiques de la méthode dans l'eau du robinet fortifiée avec du fenvalérate. Nous avons utilisé la méthode d'addition standard après extraction, qui a été décrite en détail dans la partie II, afin de déterminer les effets de matrices. Les applications ont été effectuées dans les conditions optimales. Nous n'avons pas décelé d'interférence notable, car les courbes d'addition standard sont bien linéaires et parallèles aux courbes d'étalonnage figure 10. Les pourcentages de récupération trouvés sont satisfaisants et sont compris entre 90,75 et 96,50% (tableau 4).

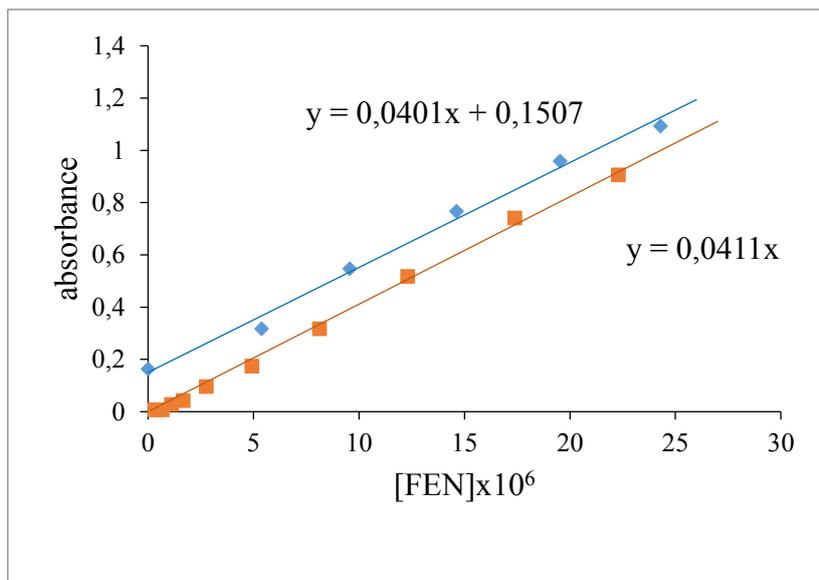


Figure 10 : Droites d'étalonnage (-) et d'addition standard (-) du fenvalérate dans HCl ($0,1 \text{ mol L}^{-1}$) à 25°C .

Tableau 4: Applications analytiques à la détermination du fenvalérate dans l'eau du robinet à 25°C .

	$C_a (\mu\text{g mL}^{-1})$	$C_t (\mu\text{g mL}^{-1})$	% R	% R moyenne
Eau du robinet	1,58	1,48	93,67	$91,18 \pm 2,22$
	5,59	5,27	94,27	
	7,72	7,45	96,50	
	9,77	9,35	95,70	
	11,78	10,69	90,75	

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'utilisation extensive et intensive des pesticides dans le secteur agricole a conduit à des rendements agricoles important. Une fois appliqué, ils subissent plusieurs voies de transport telles que la volatilisation, le ruissellement et la dégradation dans l'environnement. Certains sont dégradés photochimiquement, thermochimiquement ou par les microorganismes du sol et d'autres persistent en polluant l'environnement. La présence des résidus de pesticides dans l'environnement (eau, sol et l'atmosphère) et les aliments conduits à des expositions professionnelles ou nonprofessionnelles. Nous avons vu que l'exposition de ces produits entraînent plusieurs toxicités comme la toxicité chez l'homme ou chez les organismes aquatiques. C'est ainsi que plusieurs méthodes d'analyses ont été développées pour l'analyse et la détermination de ces pesticides dans l'environnement et les aliments.

L'objectif de ce travail est de trouver une méthode d'analyse capable de résoudre la pollution lié à la toxicité des pesticides pyréthrinoïdes. Pour ce faire, nous avons entrepris une étude sur le fenvalérate. Dans cette étude nous avons appliqué une méthode d'absorption induit thermochimiquement qui est simple et moins couteuse pour l'analyse du fenvalérate dans l'environnement. Un processus d'optimisation des conditions analytiques dans divers solvants a été effectué et nous a permis d'analyser le fenvalérate à des limites de détection faibles (0,05-0,07 $\mu\text{g mL}^{-1}$).

L'application analytique dans l'eau du robinet par la méthode d'addition standard a donnée des pourcentages de récupération satisfaisants (90,75 et 96,5%).

Comme la méthode présente des insuffisances à améliorer, nous nous fixons comme perspectives de reprendre l'effet de la température (en chauffant jusqu'à atteindre la température optimale) en utilisant un spectrophotomètre d'absorption UV-Visible couplé à un Peltier et un spectrofluorimètre couplé à un Peltier.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] RC. Gilden, K. Huffling, B. Sattler, Pesticides and health risks, *J. Obstet. Gynecol. Neonatal. Nurs.* 39 (2010) 103-110.
- [2] M. Sarwar, The dangers of pesticides associated with public health and preventing of the risks, *Int. J. Bioinform. Biomed. Eng.* 1 (2015) 130-136.
- [3] A. Diop, YM. Diop, DD. Thiaré, F. Cazier, SO. Sarr, A. Kasprowiak, D. Landy, F. Delattre, Monitoring survey of the use patterns and pesticide residues on vegetables in the Niayes zone, Senegal, *Chemosphere* 144 (2016) 1715-1721.
- [4] D. Forney, D. Davis, Effects of low concentrations of herbicides on submerged aquatic plants, *Weed Sci.* 29 (1981) 677-685.
- [5] YJH. Galani, M. Houbraken, A. Wumbei, JF. Djeugap, D. Fotio, YY. Gong, P. Spanoghe, Monitoring and dietary risk assessment of 81 pesticide residues in 11 local agricultural products from the 3 largest cities of Cameroon, *Food Control.* 118 (2020) 1.
- [6] V. Kumaresan, G. Ravichandran, F. Nizam, NB. Dhayanithi, MV. Arasu, NA. Al-Dhabi, R. Harikrishnan, J. Arockiaraj Multifunctional murrel caspase 1, 2, 3, 8 and 9: Conservation, uniqueness and their pathogen-induced expression pattern, *Fish Shellfish Immunol.* 49 (2016) 493-504.
- [7] RT. Ngidlo, Impacts of pesticides and fertilizers on soil, tail water and groundwater in three vegetable producing areas in the Cordillera Region, Northern Philippines, *Am. J. Exp. Agric.* 3 (2013) 780-793.
- [8] MA. Hassaan, AEI Nemr, Pesticides pollution: Classifications, human health impact, extraction and treatment techniques, *Egypt. J. Aquat. Res.* (2020).
- [9] M. Eddleston, Poisoning by pesticides, *Med.* 48 (2020) 214-217.

- [10] WY. Qiu, EY. Zeng, H. Qiu, K. Yu, S. Cai, Bioconcentration of polybrominated diphenyl ethers and organochlorine pesticides in algae is an important contaminant route to higher trophic levels, *Sci Total Environ.* 579 (2017) 1885-1893.
- [11] AA. Jennings, Z. Li, Residential surface soil guidance applied worldwide to the pesticides added to the Stockholm Convention in 2009 and 2011, *J. Environ. Manag.* 160 (2015) 226-240.
- [12] X. Ye, K. Xiong, J. Liu. Comparative toxicity and bioaccumulation of fenvalerate and esfenvalerate to earthworm. *J. Hazard. Mater.* 310 (2016) 82-88.
- [13] T. Adelsbach, RS. Tjeerdema, Chemistry and fate of fenvalerate and esfenvalerate, *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 176 (2003) 137-154.
- [14] P. Liu, Y. Liu, Q. Liu, J. Liu, Photodegradation mechanism of deltamethrin and fenvalerate, *J. Environ. Sci.* 22 (2010) 1123-1128.
- [15] M. Fernandez-Alvarez, L. Sanchez-Prado, M. Lores, M. Llompарт, C. García-Jares, R. Cela, Alternative sample preparation method for photochemical studies based on solid phase microextraction: Synthetic pyrethroid photochemistry, *J. Chromatogr. A* 1152 (2007) 156-167.
- [16] Y. Wanga, Q. Zhanga, P. Li, W. Zhang, Y. Li, X. Ding, Selective sample cleanup by immunoaffinity chromatography for determination of fenvalérate in vegetables, *J. Chromatogr. B* 879 (2011) 3531-3537.
- [17] Commission Regulation (EC) No. 178/2006 of 1 February 2006 amending Regulation (EC) No. 396/2005 of the European Parliament and of the Council to establish Annex I listing the food and feed products to which maximum levels for pesticide residues apply, *Off. J. Eur. Comm.* (2006), L29/3.
- [18] I. Cissé, ST. Fall, OO. Akinbamijo, YM. Diop, SA. Adediran, *Agriculture urbaine dans les villes ouest-africaines: impacts des systèmes intégrés de production intensive*. Séminaire Atelier. ISRA / ITC / CRDI. 5-8 Août 2001. Saly Portudal Senegal.

- [19] DD. Thiaré, A. Coly, D. Sarr, A. Khonté, A. Diop, MD. Gaye-Seye, F. Delattre, A. Tine, JJ. Aaron, determination of the fenvalerate insecticide in natural waters by a photochemically-induced fluorescence method, *Maced. J. Chem. Chem. Eng.* 34 (2015) 245-254.
- [20] V. Pérez-Fernández, MA. Garcia, ML. Marina, Characteristics and enantiomeric analysis of chiral pyrethroids, *J. Chromatogr. A* 1217 (2010), 968-989.
- [21] Y. Lv, W. Wang, S. Hong, Z. Lei, F. Fang, Q. Guo, S. Hu, M. Tian, B. Liu, D. Zhang, Y. Sun, L. Ma, B. Shen, D. Zhou, C. Zhu, Comparative transcriptome analyses of deltamethrin-susceptible and -resistant *Culex pipiens pallens* by RNA-seq, *Mol. Genet. Genom.* 291, (2016), 309-321.
- [22] KM. Kuivila, ML. Hladik, CG. Ingersoll, NE. Kemble, PW. Moran, DL. Calhoun, RJ. Gilliom, Occurrence and potential sources of pyrethroid insecticides in stream sediments from seven U.S. metropolitan areas, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 4297-4303.
- [23] WJ. Lao, D. Tsukada, DJ. Greenstein, SM. Bay, KA. Maruya, Analysis, occurrence, and toxic potential of pyrethroids, and fipronil in sediments from an urban estuary, *Environ. Toxicol. Chem.* 29 (2010) 843-851.
- [24] EL. Amweg, DP. Weston, J. You, MJ. Lydy, Pyrethroid insecticides and sediment toxicity in urban creeks from California and Tennessee, *Environ. Sci. Technol.* 40 (2006) 1700-1706.
- [25] Y. Zhan, MH. Zhang, Spatial and temporal patterns of pesticide use on California almonds and associated risks to the surrounding environment, *Sci. Total Environ.* 472 (2014) 517-529.
- [26] DM. Soderlund, Molecular mechanisms of pyrethroid insecticide neurotoxicity: Recent advances, *Arch. Toxicol.* 86 (2), (2012)165-181.
- [27] J. Chang, Y. Wang, H. Wang, J. Li, P. Xu, Bioaccumulation and enantioselectivity of type I and type II pyrethroid pesticides in earthworm, *Chemosphere* 144 (2016) 1351-1357.

- [28] PBA. Fai, JST. Kinfack, YJT. Towa, Acute effects of binary mixtures of Type II pyrethroids and organophosphate insecticides on *Oreochromis niloticus*, *Ecotoxicology* 26 (2017) 889-901.
- [29] SP. Bradbury, JR. Coats. Toxicokinetics and toxicodynamics of pyrethroid insecticides in fish, *Environ Toxicol Chem.* 8 (1989) 373-80.
- [30] AW. Hayes, Principles and methods of toxicology, *New York: Raven Press.* (1994) 1468.
- [31] SA. Burr, DE. Ray, Structure-activity and interaction effects of 14 different pyrethroids on voltage-gated chloride ion channels, *Toxicol. Sci.* 77 (2004) 341-6.
- [32] J. Velisek, A. Stara, Z. Svobodova, The effects of pyrethroid and triazine pesticides on fish physiology, *Pesticides in the modern world: pests control and pesticides exposure and toxicity assessment*, (2011) 377-402.
- [33] P. Fantke, P. Wieland, C. Wannaz, R. Friedrich, O. Jolliet. Dynamics of pesticide uptake into plants: from system functioning to parsimonious modeling, *Environ. Modell. Softw.* 40 (2013) 316-324.
- [34] IR. Hill, Aquatic organisms and pyrethroids, *Pestic. Sci.* 27 (1989) 429-65.
- [35] Agency for Toxic Substances & Disease Registry (ATSDR), *Toxicological profile for pyrethrins and pyrethroids* (2003).
- [36] S. Lee, JY. Gan, J. Kim, JN. Kabashima, DE. Crowley, Microbial transformation of pyrethroid insecticides in aqueous and sediment phases, *Environ. Toxicol. Chem.* 23 (2004) 1-6.
- [37] DE. Ray, Pyrethrins/Pyrethroids. In: Wexler, P. (Ed.), *Encyclopedia of Toxicology.* Elsevier Ltd, Oxford UK. (2005) 574-579.

- [38] AO. Affum, SO. Acquaaah, SD. Osae, EE. Kwaansa-Ansah, Distribution and risk assessment of banned and other current-use pesticides in surface and groundwaters consumed in an agricultural catchment dominated by cocoa crops in the Ankobra Basin, Ghana, *Sci. Total Environ.* 633 (2018) 630-640.
- [39] L. Delgado-Moreno, K. Lin, R. Veiga-Nascimento, J. Gan, Occurrence and toxicity of three classes of insecticides in water and sediment in two southern California coastal watersheds, *J. Agr. Food Chem.* 59 (17) (2011) 9448-9456.
- [40] AM. Saillenfait, D. Ndiaye, JP. Sabaté, Pyrethroids: exposure and health effects – an update, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 218 (3) (2015) 281-292.
- [41] MK. Morgan, DK. MacMillan, D. Zehr, JR. Sobus, Pyrethroid insecticides and their environmental degradates in repeated duplicate-diet solid food samples of 50 adults, *J. Expo. Sci. Environ. Epidemiol.* 28 (1) (2018) 40-45.
- [42] R. Tsuji, T. Yamada, S. Kawamura, Mammal toxicology of synthetic pyrethroids, *Top. Curr. Chem.* 314 (2012) 83-111.
- [43] F. He, S. Wang, L. Liu, Clinical manifestations and diagnosis of acute pyrethroid poisoning, *Arch. Toxicol.* 63 (1989) 54-58.
- [44] S. Chen, Z. Zhang, F. He, P. Yao, Y. Wu, J. Sun, L. Liu, Q. Li, An epidemiological study on occupational acute pyrethroid poisoning in cotton farmers, *Br. J. Ind. Med.* 48 (1991) 77-81.
- [45] B. Kolmodin-Hedman, A. Swensson, M. Akerblom, Occupational exposure to some synthetic pyrethroids (permethrin and fenvalerate), *Arch. Toxicol.* 50 (1982) 27-33.
- [46] M. Li, X. Liu, X. Feng, Cardiovascular toxicity and anxiety-like behavior induced by deltamethrin in zebrafish (*Danio rerio*) larvae, *Chemosphere* 219 (2019) 155-164.
- [47] SA. Flannigan, SB. Tucker, Variation in cutaneous perfusion due to synthetic pyrethroid exposure, *Br. J. Ind. Med.* 42 (1985) 773-776.

- [48] H. Rehman, AT. Aziz, S. Saggu, ZK. Abbas, A. Mohan, AA. Ansari, Systematic review on pyrethroid toxicity with special reference to deltamethrin, *J. Entomol. Zool. Stud.* 5 (2014) 01-06.
- [49] B. Wei, KR. Mohan, CP. Weisel, Exposure of flight attendants to pyrethroid insecticides on commercial flights: urinary metabolite levels and implications, *Int. J. Hyg. Environ. Health* 215 (2012) 465-473
- [50] F. Michelangeli, MJ. Robson, JM. East, AG. Lee, The conformation of pyrethroids bound to lipid bilayers, *Biochim. Biophys. Acta* 1028 (1990) 49-57.
- [51] A. Nezhadali, J. Feizy, HR. Beheshti, A Molecularly Imprinted Polymer for the Selective Extraction and Determination of Fenvalerate from Food Samples Using High-Performance Liquid chromatography, *Food Anal. Methods* 8 (2015) 1225-1237.
- [52] AA. Altorshani, NKA. Bakar, EEM. Eid, Validated high performance liquid chromatographic method for analysis of fenvalerate pesticide in chilies by QuEChERS extraction cleanup and high liquid chromatography, *Am. J. Appl. Sci.* 7 (2010) 1587-1592.
- [53] C. Ramamohana Rao, C. Arun Kumar, Qualitative and quantitative analysis of fenvalerate and methyl parathion pesticides in mango and grapes collected by HPLC method, *IJSIT.* 1 (2012) 56-58.
- [54] BS. Joia, LP. Sarna, GRB. Webster, Gas Chromatographic Determination of Cypermethrin and Fenvalerate Residues in Wheat and Milled Fractions. *Int. J. Environ. Anal. chem.* 21 (3) (1985).
- [55] MI. Shinger, AA. Elbashir, HE. Ahmed, HY. Aboul-Enein, Simultaneous determination of cypermethrin and fenvalerate residues in tomato by gas chromatography and their applications to kinetic studies after field treatment. *Biomed. Chromatogr.* 26 (5) (2012) 545-680.

- [56] D. Dell' Oro, FG. Casamassima, Gesualdo, M. Iammarino, P. Mambelli, V. Nardelli, Determination of pyrethroids in chicken egg samples: development and validation of a confirmatory analytical method by gas chromatography/mass spectrometry, *Int. J. Food Sci. Technol.* 49 (5) (2013) 1391-1400.
- [57] U. Tamrakar, VK. Gupta, AK. Pillai, A spectrophotometric method for the determination of fenvalerate and cypermethrin in presence of each other, *J. Anal. Chem.* 67 (2012) 437-442.
- [58] N. Maniasso, EA. Zagatto, S. Reis, SJ. Santos, JL. Lima, Exploitation of micellar medium for photochemical-spectrofluorimetric flow-injection determination of fenvalerate, *Lab. Autom. Inf. Manage.* 34 (1999) 143-148.
- [59] A. Coly, JJ. Aaron, Flow injection analysis of several aromatic pesticides using fluorescence and photoinduced fluorescence detection, *Analisis* 24 (1996) 107-112.
- [60] A. Coly, JJ. Aaron, Photochemical-spectrofluorimetric method for the determination of several aromatic insecticides, *Analyst* 119 (1994) 1205-1209.
- [61] A. Coly, JJ. Aaron, Cyclodextrin-enhanced fluorescence and photochemically-induced fluorescence determination of five aromatic pesticides in water, *Anal. Chim. Acta* 360 (1998) 129-141.
- [62] European food safety authority, scientific support for preparing an EU position for the 45th Session of the Codex Committee on Pesticide Residues (CCPR). (2013) 11 (7): 3312
- [63] BS. Ismail, Z. Maznah, persistence of fenvalerate in three Malaysian agricultural soils, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 75 (4) (2005) 789.
- [64] J. Ge, J. Cong, Y. Sun, G. Li, Z. Zhou, C. Qian, F. Liu, Determination of endocrine disrupting chemicals in surface water and industrial wastewater from Beijing, China, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 84 (2010) 401-405.

- [65] OM. Awoyemi, N. Kumar, C. Schmitt, S. Subbiah, J. Crago, Behavioral, molecular and physiological responses of embryo-larval zebrafish exposed to types I and II pyrethroids, *Chemosphere* 219 (2019) 526-537.
- [66] KH. Karstensen, KK. Nguyen, BT. Le, HV. Pham, DT. Nguyen, TT. Doan, HH. Nguyen, MQ. Tao, DH. Luong, HT. Doan, Environmentally sound destruction of obsolete pesticides in developing countries using cement kilns, *Environ. Sci. Policy* 9 (6) (2006) 577-586.
- [67] H. Okhawa, R. Kikuchi, JS. Miyamoto, Bioaccumulation and biodegradation of the (S)-acid isomer of fenvalerate (Sumicidin) in an aquatic model ecosystem, *J. Pestic. Sci.* 5 (1980) 11-12.
- [68] PN. Tallur, VB. Megadi, HZ. Ninnekar, Biodegradation of cypermethrin by *Micrococcus* sp. strain CPN 1, *Biodegradation*, 19 (2008) 77-82.
- [69] J. Tang, D. Lei, M. Wu, Q. Hu, Q. Zhang, Biodegradation and metabolic pathway of fenvalerate by *Citrobacter freundii* CD-9, *AMB Express* 10 194 (2020).
- [70] M. Zhao, Y. Zhang, S. Zhuang, Q. Zhang, C. Lu, W. Liu, Disruption of the hormonal network and the enantioselectivity of bifenthrin in trophoblast: maternal-fetal health risk of chiral pesticides, *Environ. Sci. Technol.* 48 (2014) 8109-8116.
- [71] W. Hanke, P. Romitti, L. Fuortes, W. Sobala, M. Mikulski, The use of pesticides in a Polish rural population and its effect on birth weight. *Int. Arch. Occup. Environ. Health* 76 (2003) 614-620.

RESUME

Les pesticides sont largement utilisés dans l'agriculture moderne dans le but d'améliorer les cultures intensives et d'obtenir un meilleur rendement. Cependant, du fait de leur toxicité, de leur persistance et de leur mobilité, leur utilisation massive entraîne une forte pollution des eaux de surface et pose de sérieux problèmes d'environnement et de santé publique.

Un suivi s'avère donc nécessaire d'une part, pour identifier les différentes molécules présentes et évaluer leur toxicité et d'autre part pour développer diverses méthodes d'analyse permettant de mesurer le degré de contamination des milieux naturels.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail qui porte essentiellement sur la mise au point d'une méthode d'Absorption Induite thermochimiquement (AIT) pour l'analyse quantitative du fenvalérate dans les eaux naturelles.

Tout d'abord, les facteurs (la température et le pH) pouvant affecté l'absorbance ont été optimisés en milieu aqueux. Les courbes de calibration obtenues donnent des droites dont les coefficients de corrélation sont proches de l'unité ce qui démontre la précision de la mesure. Les pourcentages de recouvrement obtenus par l'extraction liquide-liquide, sont dans les normes internationales fixées pour les pesticides (80-120%). Ces résultats prouvent qu'on peut doser le fenvalérate avec précision dans les eaux naturelles par l'absorbance induite thermochimiquement.

Mot clés : Insecticide, Fenvalérate, Absorbance induite thermochimiquement, eaux naturelles