

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

## Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'environnement  
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

**Mémoire de magister**

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

**Melle BOURI MOUNIA**

Ingénieur d'Etat en Traitement des Eaux et Fluides Industriels  
Université de BOUMERDES

### Thème

Caractérisation d'un Pesticide Périmé  
« le Carbaryl » et Essais de Biodégradation  
sur Boues Activées

Soutenu publiquement le 14 octobre 2003

|                    |                   |                       |                            |
|--------------------|-------------------|-----------------------|----------------------------|
| <b>Président</b>   | Mr R. KERBACHI    | Professeur            | ENP                        |
| <b>Examineurs</b>  | Mme N. BELHANECHÉ | Professeur            | ENP                        |
|                    | Mme D. HARIK      | Maître de Conférences | ENP                        |
|                    | Mr M. HACHEMI     | Maître de Conférences | Université<br>de BOUMERDES |
| <b>Rapporteurs</b> | Mme O. HAOUCHINE  | Chargé de Cours       | ENP                        |
|                    | Mr K. BENRACHEDI  | Maître de Conférences | Université<br>de BOUMERDES |

**Promotion 2003**

ENP, Avenue Hassen Badi, EL-Harrach - ALGER

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

*A la mémoire de tous ceux qui ont péri dans le séisme  
du 21 mai 2003.*

## Remerciements



Nombreux ont été ceux qui m'ont permis par leur aide et leur encouragement de mener à bien ce travail. A tous, je tiens à exprimer ma totale reconnaissance.

A Madame M.K MOUSSAOUI, Professeur à l'Ecole Nationale Polytechnique (E.N.P), pour m'avoir accepté au sein de son équipe « Pesticides et Environnement » du laboratoire des sciences techniques de l'environnement. Qu'elle trouve ici toute ma gratitude.

A ma promotrice, Madame O. HAOUCHINE, Chargée de Cours à l'E.N.P, qu'elle soit assurée de ma profonde gratitude et éternelle reconnaissance pour m'avoir dirigé durant mon stage et pour avoir été disponible tout au long de cette étude. Ses conseils ont été d'un grand appui méthodologique et d'un grand soutien psychologique. Je suis très fière et très honorée de son amitié.

A mon co-promoteur, Monsieur K. BENRACHEDI, Maître de Conférence à l'Université de Boumerdes, pour l'accueil qu'il m'a réservé dans son laboratoire de traitement des eaux usées à l'Université de Boumerdes, pour la confiance qu'il m'a témoignée et pour l'autonomie qu'il m'a accordé. Qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance.

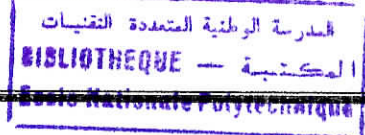
A Monsieur R. KERBACHI, Professeur à l'E.N.P de m'avoir fait l'honneur de présider ce jury.

A Madame N. BELHANACHE, Professeur à l'E.N.P et Madame D. HARIK, Maître de Conférence à l'E.N.P, pour l'honneur qu'elles m'ont fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je remercie chaleureusement Madame D. HARIK, pour l'attention qu'elle m'a montrée pour l'élaboration de ce présent travail, aussi pour m'avoir soutenue en m'apportant sans compter aide et encouragements.

A Monsieur M. HACHEMI, Maître de Conférence à l'Université de Boumerdes. Il a été toujours disponible malgré son emploi du temps chargé, pour m'orienter, me conseiller et surtout de me faire bénéficier de son expérience et de son soutien scientifique durant mon stage. Je suis honorée par sa présence dans mon jury.

## Remerciements



Un remerciement particulier à Monsieur A. BENCHAMA, Enseignant-chercheur à l'Université de Boumerdes, pour m'avoir initié à la chromatographie liquide à haute performance (C.L.H.P). Grâce à son intérêt pour ce sujet, j'ai trouvé le courage nécessaire ainsi que la volonté pour mener à terme ce travail.

Ma gratitude s'adresse également à Madame Z. TIBAOULI, Ingénieur au laboratoire d'Infrarouge au Centre de Recherche et de Développement (C.R.D) de Boumerdes ainsi qu'à Mademoiselle A. AIT OUKLI, Ingénieur au laboratoire d'analyse chromatographique à l'Institut Algérien de Pétrole (I.A.P) de Boumerdes, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire et accepter de m'aider dans mes diverses analyses expérimentales.

Je ne manque pas de remercier également tous les laborantins de l'Université de Boumerdes, pour m'avoir procuré le matériel nécessaire pour mes expériences au laboratoire de traitement des eaux usées à l'Université de Boumerdes.

Je remercie également mes ami(es), mes collègues de travail au sein des stations d'épuration de Zemmouri, Boumerdes et Thénia.

Que tous, trouvent ici l'expression de ma profonde gratitude.

## Abréviations, Symboles et unités

A.E : accepteur d'électrons  
AFNOR : Association Française de Normalisation  
 $C_c$  : Concentration du carbaryl périmé dans le dichlorométhane (mg/L)  
CCM : Chromatographie en Couche Mince  
CEE : Communauté Economique Européenne  
CG-SM : Chromatographie gaz couplée à la Spectrométrie de masse  
CLCPANO : Commission de Lutte contre le Criquet Pèlerin en Afrique du Nord-Ouest  
CLHP : Chromatographie Liquide à Haute Performance  
CNUED : Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement  
 $D_i$  : Diamètre interne (mm)  
DBO : Demande Biochimique en Oxygène (mg  $O_2$ /l)  
DCO : Demande Chimique en Oxygène (mg  $O_2$ /l)  
DGIS : Directorate General International Cooperation  
DL<sub>50</sub> : Dose létale 50  
DLCO-EA : Desert Locust Control Organisation for Eastern Africa  
FASE : Foundation for Advancements in Science and Education  
FAO : Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture  
GTZ : Office Allemand de la Coopération Technique  
INPV : Institut National de Protection des Végétaux  
IR : Infra Rouge  
L : Longueur (m)  
Mat. Org. : Matières Organiques  
MES : Matière en Suspension (mg/l)  
mg : milligramme  
min : minute  
mL : millilitre  
ng : nanogramme  
 $O_2$ , N, P,  $CO_2$  : Respectivement ; dioxygène, azote, phosphore, dioxyde de carbone  
OCDE : Organisation de Coopération et de Développement Economique  
OMS : Organisation Mondiale de la Santé  
ONU : Organisation des Nations Unies  
POPS : Produits Organiques Persistants  
 $R_f$  : Rapport frontal  
T : Température (°C)  
 $T_c$  : Température de la colonne  
 $T_d$  : Température de détection  
 $T_i$  : Température de l'injection  
 $t_r$  : Temps de rétention (min.)  
UCA : Union Carbide Agricultural  
USAID : United Nations Conference on Environment and Development  
UV : Ultra Violet  
 $\lambda$  : Longueur d'onde (nm)  
 $\lambda_{max}$  : Longueur d'onde maximale (nm)  
 $\mu$ g : microgramme



|   |    |
|---|----|
| <b><u>Tableau I-1</u></b> : Classification des pesticides suivant les dangers qu'ils présentent pour la santé. —                    | 05 |
| <b><u>Tableau I-2</u></b> : Différentes familles chimiques de pesticides. —   | 05 |
| <b><u>Tableau I-3</u></b> : Taux de croissance en % de l'utilisation des pesticides de 1983 à 1993, par région et par continents. — | 06 |
| <b><u>Tableau I-4</u></b> : Utilisation des pesticides et rendements des principales cultures dans certains pays et continents. —   | 06 |
| <b><u>Tableau II-1</u></b> : La classification des quantités de pesticides périmés. —   | 16 |
| <b><u>Tableau II-2</u></b> : Les quantités de pesticides périmés en Afrique et au Proche Orient. —                                  | 21 |
| <b><u>Tableau II-3</u></b> : Les pesticides périmés dans les pays d'Afrique et du Proche Orient. —                                  | 22 |
| <b><u>Tableau II-4</u></b> : Les quantités de pesticides importés par le Maroc de 1995 à 1998. —                                    | 25 |
| <b><u>Tableau II-5</u></b> : Résultats d'enquêtes sur les stocks de pesticides périmés en Tunisie. —                                | 25 |
| <b><u>Tableau II-6</u></b> : Commercialisation des pesticides en Algérie. —   | 27 |
| <b><u>Tableau III-1</u></b> : Les Propriétés physico-chimiques du carbaryl. —   | 30 |
| <b><u>Tableau III-2</u></b> : Les chiffres de production mondiale de carbaryl. —  | 30 |
| <b><u>Tableau III-3</u></b> : La dose létale 50 de certains animaux et organismes vivants exposés au carbaryl. —                    | 32 |
| <b><u>Tableau V-1</u></b> : Bandes d'absorption du carbaryl étalon. —   | 50 |
| <b><u>Tableau V-2</u></b> : Bandes d'absorption du carbaryl périmé. —   | 50 |
| <b><u>Tableau V-3</u></b> : Longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption du carbaryl étalon dans différents solvants. —   | 61 |
| <b><u>Tableau V-4</u></b> : Les polyhydroxybenzenes et leurs temps de rétention. —  | 70 |
| <b><u>Tableau VI-1</u></b> : Les concentrations de carbaryl périmé choisies pour les essais de biodégradation. —                    | 78 |

## Liste des Figures

|   |    |
|---|----|
| <b>Figure II-1</b> : Arbre décisionnel permettant d'établir si des pesticides sont périmés ou non. ....                 | 12 |
| <b>Figure II-1</b> : Types de pesticides périmés les plus répandus en Afrique et au Proche Orient .....                 | 21 |
| <b>Figure III-1</b> : Formule développée du carbaryl .....  | 29 |
| <b>Figure IV-1</b> : Mécanisme de la métabolisation aérobie .....   | 39 |
| <b>Figure IV-2</b> : Schéma simplifié d'un procédé par boues activées .....   | 40 |
| <b>Figure V-1</b> : Chambre de développement à cuve verticale .....   | 46 |
| <b>Figure V-2</b> : Résultats de l'analyse par C.C.M .....  | 46 |
| <b>Figure V-3</b> : Spectre IR du carbaryl étalon .....   | 49 |
| <b>Figure V-4</b> : Spectre IR du carbaryl périmé .....   | 51 |
| <b>Figure V-5</b> : Chromatogramme du carbaryl périmé par C.G-S.M avec les conditions initiales. ....                   | 54 |
| <b>Figure V-6</b> : Chromatogramme du carbaryl périmé par C.G-S.M avec les nouvelles conditions. ....                   | 55 |
| <b>Figure V-7</b> : Spectre de masse du 2,6,10 triméthyl dodécane .....   | 56 |
| <b>Figure V-8</b> : Spectre de masse de l'eicosane .....  | 56 |
| <b>Figure V-9</b> : Spectre de masse du 2,6,10,15 tétraméthyl héptadécane .....   | 57 |
| <b>Figure V-10</b> : Spectre de masse du 1-Naphthol .....   | 57 |
| <b>Figure V-11</b> : Spectre UV du carbaryl étalon dans le méthanol .....   | 59 |
| <b>Figure V-12</b> : Spectre UV du carbaryl étalon dans l'héxane .....  | 60 |
| <b>Figure V-13</b> : Spectre UV du carbaryl étalon dans l'acétonitrile .....  | 60 |
| <b>Figure V-14</b> : Spectre UV du carbaryl étalon dans le dichlorométhane .....  | 61 |
| <b>Figure V-15</b> : Les chromatogrammes (A) du carbaryl étalon et (B) du carbaryl périmé dans le<br>méthanol .....     | 64 |
| <b>Figure V-16</b> : Les chromatogrammes (A) du carbaryl étalon et (B) du carbaryl périmé dans<br>l'héxane .....        | 65 |
| <b>Figure V-17</b> : Les chromatogrammes (A) du carbaryl étalon et (B) du carbaryl périmé dans<br>l'acétonitrile .....  | 66 |
| <b>Figure V-18</b> : Courbe d'étalonnage du carbaryl étalon dans le méthanol .....                                      | 67 |
| <b>Figure V-19</b> : Chromatogramme du carbaryl périmé à 75 g/L dans le méthanol .....                                  | 69 |
| <b>Figure V-20</b> : Les chromatogrammes (A) du 1-Naphthol étalon et (B) du carbaryl périmé dans<br>l'isopropanol ..... | 72 |
| <b>Figure V-21</b> : Courbe d'étalonnage du 1-Naphthol étalon dans l'isopropanol .....                                  | 73 |

|  |    |
|--|----|
| <b>Figure VI-1</b> : Le dispositif expérimental pour la biodégradation par B.A en continu .....                      | 76 |
| <b>Figure VI-2</b> : Le dispositif expérimental pour la biodégradation par B.A en semi-continu .....                 | 78 |
| <b>Figure VI-3</b> : Evolution de la DCO au cours du temps .....   | 82 |
| <b>Figure VI-4</b> : Représentation schématique de la métabolisation d'un mélange de trois composés organiques ..... | 82 |
| <b>Figure VI-5</b> : Evolution de la DBO <sub>5</sub> au cours du temps .....  | 84 |
| <b>Figure VI-6</b> : Evolution des MES au cours du temps .....   | 85 |
| <b>Figure VI-7</b> : Evolution du pH au cours du temps .....   | 86 |



# Sommaire

|                                    |     |
|------------------------------------|-----|
| Liste des abréviations et symboles | i   |
| Liste des tableaux                 | ii  |
| Liste des figures                  | iii |
| INTRODUCTION GENERALE              | 1   |

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

### Chapitre I : GENERALITES SUR LES PESTICIDES

|   |   |
|---|---|
| I-1 Introduction  | 3 |
| I-2 Définition  | 3 |
| I-3 Classification des pesticides                       | 3 |
| I-4 Ampleur de la production des pesticides             | 6 |
| I-5 Utilisation des pesticides en agriculture           | 6 |
| I-6 Le stockage et le contrôle des stocks de pesticides | 7 |

### Chapitre II : GENERALITES SUR LES PESTICIDES PERIMES

|  |    |
|--|----|
| II-1 Définition  | 9  |
| II-2 Facteurs déterminant la péremption d'un pesticide                                       | 9  |
| II-3 Causes de l'accumulation des pesticides périmés   | 9  |
| II-4 Péremption et dégradation des pesticides  | 11 |
| II-5 Facteurs intervenant dans la péremption et la dégradation des pesticides                | 13 |
| II-6 Infiltration, ruissellement et dispersion des pesticides périmés dans le milieu naturel | 14 |
| II-7 Les dangers liés aux stocks des pesticides périmés                                      | 14 |
| II-8 Effets des pesticides périmés sur l'homme et l'environnement                            | 14 |
| II-9 Méthodes d'élimination des pesticides périmés   | 16 |
| II-10 Les pesticides périmés en Afrique et au Proche Orient                                  | 20 |
| II-11 Les pesticides périmés dans les pays du Maghreb  | 24 |
| II-12 Les pesticides périmés en Algérie  | 27 |

### Chapitre III : LE CARBARYL

|   |    |
|---|----|
| III-1 Présentation                                  | 29 |
| III-2 Origine et production                         | 30 |
| III-3 Utilisation et mode d'action                  | 31 |
| III-4 Comportement du carbaryl dans l'environnement | 31 |
| III-5 Les effets toxicologiques du carbaryl         | 32 |
| III-6 Méthodes d'analyses du carbaryl               | 33 |

## Chapitre IV : GENERALITES SUR LA DEGRADATION BIOLOGIQUE

|  |    |
|--|----|
| IV-1 Introduction  | 35 |
| IV-2 La biodégradabilité   | 35 |
| IV-3 La biodégradation   | 36 |
| IV-4 La dégradation biologique   | 37 |
| IV-5 La dégradation biologique aérobie   | 38 |
| IV-6 Procédés de dégradation aérobie à biomasse en suspension (Boues activées) | 40 |

## METHODOLOGIE EXPERIMENTALE RESULTATS ET DISCUSSION

### Chapitre V : CARACTERISATION DU CARBARYL PERIME

|   |    |
|---|----|
| V-1 Introduction  | 44 |
| V-2 Application de la chromatographie sur couche mince (C.C.M)<br>à la caractérisation du carbaryl périné                                       |    |
| V-2-1 But de l'analyse  | 45 |
| V-2-2 Matériel et réactifs  | 45 |
| V-2-3 Méthodologie  | 45 |
| V-2-4 Résultats et discussions  | 46 |
| V-3 Application de la spectrométrie infrarouge (IR)<br>à la caractérisation du carbaryl périné  |    |
| V-3-1 But de l'analyse  | 48 |
| V-3-2 Matériel et réactifs  | 48 |
| V-3-3 Méthodologie  | 48 |
| V-3-4 Analyse spectrométrique d'infrarouge du carbaryl étalon   | 48 |
| V-3-5 Analyse spectrométrique d'infrarouge du carbaryl périné   | 50 |
| V-3-6 Conclusion  | 52 |
| V-4 Application de la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie<br>de masse (C.G-S.M) à la caractérisation du carbaryl périné |    |
| V-4-1 But de l'analyse  | 53 |
| V-4-2 Matériel  | 53 |
| V-4-3 Conditions opératoires  | 53 |
| V-4-4 Chromatogrammes obtenus   | 54 |
| V-4-5 Résultats et interprétation   | 55 |
| V-4-6 Conclusion  | 58 |

|  |    |
|--|----|
| V-5 Mise au point d'une méthode d'analyse du carbaryl périmé par chromatographie liquide à haute performance (C.L.H.P) |    |
| V-5-1 But de l'analyse   | 59 |
| V-5-2 Spectres Ultraviolet (UV) du carbaryl étalon   | 59 |
| V-5-3 Analyse du carbaryl par C.L.H.P  | 62 |
| V-5-4 Dosage de la matière active restante dans le carbaryl périmé   | 67 |
| V-5-5 Identification et dosage des produits de dégradation du carbaryl périmé  | 68 |
| V-5-6 Conclusion   | 73 |

## **Chapitre VI : ESSAIS DE BIODEGRADATION DU CARBARYL PERIME SUR BOUES ACTIVEES**

|   |    |
|---|----|
| VI-1 Introduction   | 74 |
| VI-2 But des essais   | 75 |
| VI-3 Provenance des boues et adaptation des micro-organismes                                | 75 |
| VI-4 La biodégradation du carbaryl périmé par le procédé des boues activées en continu      | 76 |
| VI-4-1 Le dispositif expérimental   | 76 |
| VI-4-2 Composition des milieux de cultures  | 76 |
| VI-4-3 Constatations  | 77 |
| VI-5 La biodégradation du carbaryl périmé par le procédé des boues activées en semi-continu | 78 |
| VI-5-1 Le dispositif expérimental   | 78 |
| VI-5-2 Le milieu de culture III   | 78 |
| VI-5-3 Description des essais de biodégradation sur boues activées en semi-continu          | 79 |
| VI-6 Méthodes d'analyse et matériel utilisés  | 79 |
| VI-6-1 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)                                | 79 |
| VI-6-2 Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO)                             | 80 |
| VI-6-3 Déterminations des matières en suspensions (MES)                                     | 80 |
| VI-7 Résultats et interprétation  | 81 |
| VI-7-1 Evolution de la demande chimique en oxygène (DCO)                                    | 81 |
| VI-7-2 Evolution de la demande biochimique en oxygène (DBO)                                 | 83 |
| VI-7-3 Evolution des matières en suspensions (MES)  | 85 |
| VI-7-4 Evolution du pH  | 86 |
| VI-7-5 Evolution de la température  | 87 |
| CONCLUSION GENERALE   | 88 |
| REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES   | 90 |
| Annexes   |    |

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# Introduction Générale

**A**ujourd'hui, il n'est plus possible de réussir la culture des plantes sans la protection chimique. Elle intervient partout où les mesures biologiques naturelles deviennent insuffisantes à l'égard de l'action que les insectes, les champignons nuisibles, les bactéries et les virus ont sur la santé, l'alimentation et les biens économiques de l'homme [1]. Les mesures de protection s'étendent essentiellement à la destruction des nuisances qui menacent la vie, la santé de l'homme et des animaux par la transmission et l'extension des épidémies [1].

**P**ar conséquent, l'application de ces produits s'est avérée une nécessité, voire une obligation à travers le monde entier. C'est pourquoi, plusieurs pays, essentiellement les pays en voie de développement, se sont empressés de se doter par le biais de l'achat ou de dons, d'importantes quantités de pesticides afin de protéger leurs cultures ainsi que leurs récoltes par l'usage de ces produits chimiques.

**E**n effet, la majorité des pays en voie de développement voyait dans les pesticides chimiques, l'unique moyen d'éradiquer les ravageurs et les insectes nuisibles qui constituent les ennemis principaux des agriculteurs.

**M**alheureusement, ces composés chimiques étaient souvent commandés ou fournis en trop grandes quantités, et les informations concernant l'entreposage et la manutention de ces composés ont rarement été diffusées [2].

**A**u fil des années et des donations, ces produits essentiellement des composés toxiques, se sont entassés et accumulés sous forme de stocks périmés, entreposés dans des conditions non conformes aux normes élémentaires de sécurité, constituant ainsi une menace sérieuse pour l'homme et l'environnement.

**D**ans les pays en voie de développement, les pesticides périmés, en particulier les polluants organiques persistants (POPS), constituent une immense accumulation de déchets dangereux. La quantité totale des stocks de pesticides indésirables dans les pays non membres de l'Organisation de Coopération et de Développement Economique (OCDE) atteindrait des centaines de milliers de tonnes [3] dont environ 20 000 tonnes en Afrique [4,5].

## *Introduction Générale*

---

Ces chiffres n'incluent pas les volumes importants de matériels et les grandes étendues de sols contaminés qu'il faut détruire de la même manière que les pesticides.

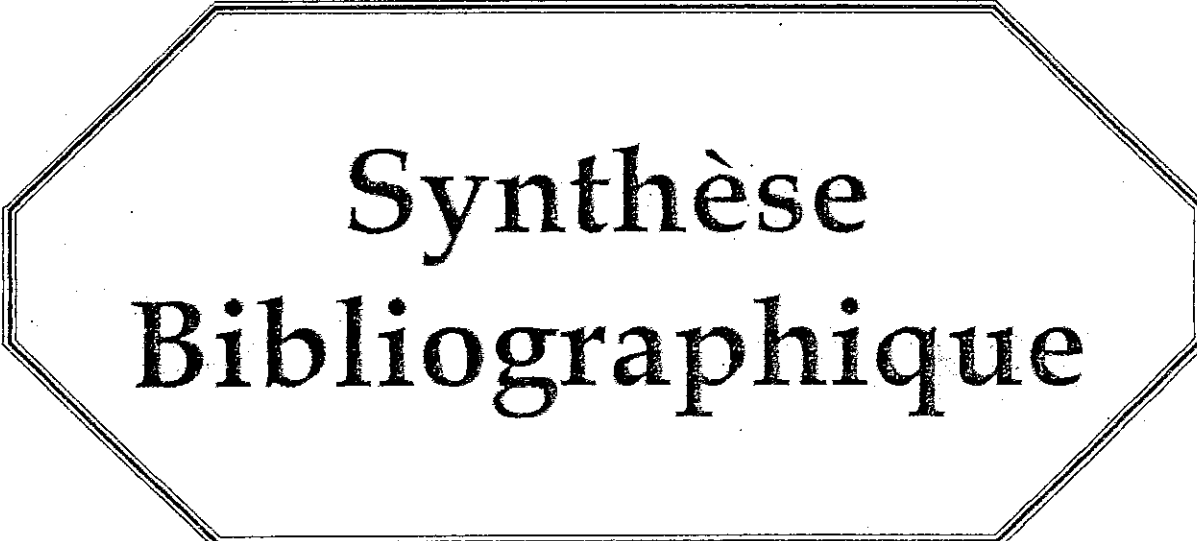
**A**ctuellement, plusieurs pays qui détiennent des stocks importants de pesticides périmés et veulent éliminer leurs matières dangereuses ont un choix limité quant aux options. Souvent, ces pays ne possèdent pas l'infrastructure et les fonds nécessaires pour soutenir des technologies nécessitant des ressources spécialisées, tels que les incinérateurs de déchets à haute température ou les usines modernes destinées à la transformation des substances chimiques [6].

**P**our cela, plusieurs pays envoient leurs stocks périmés aux pays développés afin de les incinérer. A ce titre, l'incinération des pesticides périmés et d'autres déchets dangereux a été utilisée comme solution miracle à ce problème. Malheureusement, ce procédé contribue gravement à la pollution environnementale et aux dangers qui menacent la santé de l'homme, par émanation à la fois des déchets chimiques et de leurs sous produits toxiques [6]. D'autres pays ont eu recours à l'enfouissement de leurs stocks de substances chimiques, mais ce processus accélère la corrosion et l'abrasion des conteneurs, ce qui provoque le déversement et l'infiltration des produits dans le sol et la contamination des nappes phréatiques.

**A**ussi, nous avons essayé, dans le cadre de ce travail, de procéder à l'étude d'un insecticide périmé de la famille des carbamates « le Carbaryl » stocké depuis 26 ans dans les entrepôts de MOUBYDAL de Gué de Constantine, fourni autrefois par Rhône Poulenc.

**P**our cela, nous avons commencé par la caractérisation de ce pesticide. Nous avons effectué plusieurs analyses quantitatives et qualitatives, qui ont pour objectifs le dosage de la matière active restante dans le carbaryl périmé, ainsi que l'identification des composés chimiques issus de la dégradation de cette matière active.

**N**ous avons également étudié la possibilité d'une dégradation biologique du carbaryl périmé par le procédé des boues activées. L'évolution de la biodégradation du carbaryl périmé est suivie à l'aide de l'évolution de plusieurs paramètres, à savoir, la DCO, la DBO, les MES et le pH.



**Synthèse  
Bibliographique**



# Chapitre I : Généralités sur les pesticides

## I-1 INTRODUCTION

Si la lutte contre les nuisibles de tous types est une préoccupation très ancienne, ce sont les progrès qu'a connus la chimie organique, particulièrement, depuis le milieu du XX<sup>ème</sup> siècle qui ont permis d'étendre le spectre puis d'accroître la production et l'utilisation des produits phytosanitaires [7]. Ces derniers étant destinés à assurer la destruction ou à prévenir l'action des animaux, végétaux, micro-organismes ou virus nuisibles aux cultures agricoles et la conservation des récoltes [8].

## I-2 DEFINITION

Le terme « pesticide » communément usité du grand public, dérive de l'anglais « pest » qui désigne tout animal ou plante (virus, bactéries, champignons, mollusques, insectes, rongeurs, herbe,...), susceptible d'être nuisible à l'homme et à son environnement [9].

Il s'agit scientifiquement d'un produit agropharmaceutique dont les appellations varient selon les spécialistes qui gravitent autour de son utilisation. C'est ainsi que les agronomes parlent de produit phytosanitaire tandis que les juristes et les toxicologues le désignent par produit antiparasitaire [10].

D'une manière générale, les pesticides désignent les produits chimiques employés contre les parasites animaux et végétaux des cultures. Ils appartiennent à la grande famille des produits phytosanitaires (relatifs aux soins à donner aux végétaux). Ces produits peuvent être des extraits de végétaux ou obtenus par synthèse [11,12].

Pour l'Association Française de Normalisation (AFNOR), le terme pesticide a pris une signification stricte et ne s'applique qu'aux produits à usage agricole. Il est défini comme substance agricole ou préparation permettant de lutter contre les ennemis des cultures et des produits de récoltes [13].

## I-3 CLASSIFICATION DES PESTICIDES

Il existe de nombreuses classifications des pesticides non seulement en fonction de l'organisme visé, de la structure chimique du composé utilisé ou de la nature et de la gravité des risques correspondants pour la santé mais aussi de leur domaine d'utilisation. On distingue alors les différentes classifications suivantes selon :

### I-3-1 Selon le domaine d'utilisation[14]

Dans les programmes de santé publique contre les maladies à transmission vectorielle (*typhus, paludisme ou malaria, bilharziose*),

Dans l'agriculture, vis-à-vis d'insectes, parasites, champignons, mauvaises herbes, etc... estimés nuisibles à la production et la conservation de cultures et produits agricoles,

Pour l'usage lié au bien-être de l'homme (la désinfection des locaux domestiques et publics, le désherbage, etc...).

### I-3-2 Selon la cible visée

Nous distinguons [15] :

- ✓ Les insecticides : substances destinées à tuer les insectes et les espèces voisines comme les acariens (acaricides), les pucerons (aphicides) et les substances qui perturbent le développement normal de ces espèces en empêchant l'éclosion des œufs (ovicides) et les larves (larvicides)
- ✓ Les herbicides : ils détruisent les végétaux herbacés ou ligneux ou limitent leur croissance.
- ✓ Les fongicides : ils s'attaquent aux champignons parasites des cultures.
- ✓ Les nématocides : ils sont utilisés surtout dans le traitement des sols pour détruire les vers parasites.
- ✓ Les molluscides et les hélicides : ils sont destinés à lutter contre les limaces et les escargots.
- ✓ Les rodenticides (raticides et muricides) et les taupicides : ils sont destinés aux rongeurs.
- ✓ Les corvicides et corvifuges : ils détruisent ou éloignent l'ensemble des oiseaux ravageurs vrais ou occasionnels des cultures.

## I-3-3 Les dangers qu'ils présentent pour la santé

Une classification a été établie à partir de la toxicité aiguë par voie orale et par voie dermique (pour le rat). Ces déterminations constituent des épreuves classiques en toxicologie [16].

**Tableau I-1** : Classification des pesticides suivants les dangers qu'ils présentent pour la santé [16]

| Classe                    | DL <sub>50</sub> (rat) mg/kg de poids corporel |                 |                   |                 |
|---------------------------|--|-----------------|-------------------|-----------------|
|                           | Par voie orale                                 |                 | Par voie dermique |                 |
|                           | <i>Solides</i>                                 | <i>Liquides</i> | <i>Solides</i>    | <i>Liquides</i> |
| I A Extrêmement dangereux | 5 ou moins                                     | 20 ou moins     | 10 ou moins       | 40 ou moins     |
| I B Très dangereux        | 5 - 50   | 20 - 200        | 10 - 100          | 40 - 400        |
| II Modérément dangereux   | 50 - 500                                       | 200 - 2000      | 100 - 1000        | 400 - 4000      |
| III Peu dangereux         | plus de 500                                    | plus de 2000    | plus de 1000      | plus de 4000    |

## I-3-4 Nature et structure chimique

La nature chimique des pesticides est très variée. Certaines matières actives sont groupées et classées selon leur utilisation principale et leur appartenance à différentes catégories chimiques [14,17].

**Tableau I-2** : Différentes familles chimiques de pesticides [18 ]

| Organiques naturels d'origine végétale | Inorganiques  | Organiques de synthèse   | Biopesticides   |
|--|---|--|---|
| Roténoïdes<br>Nicotinoïdes             | Soufrés<br>Polysulfures<br>Composés du cuivre<br>Composés d'arsenic | Phénols<br>Organochlorés<br>Organophosphorés<br>Carbamates<br>Pyréthrinoides<br>Triazines<br>Phénylurées<br>Amides | Entomophages<br>Acarophages<br>Préparations :<br>- bactériennes<br>- Fongiques<br>- Virales |

#### I-4 AMPLEUR DE LA PRODUCTION ET DE LA CONSOMMATION DES PESTICIDES

Selon Edwards (1986) [12], la consommation globale de pesticides en agriculture est nettement supérieure aux Etats Unis d'Amérique, au Japon et en Europe que dans le reste du monde. Néanmoins, c'est en Afrique que le marché des pesticides s'épanouit le plus rapidement, avec un chiffre d'affaires avoisinant les 182% de 1980 à 1984.

**Tableau I-3** : Taux de croissance en % de l'utilisation des pesticides de 1983 à 1993, par région et par continents [12]

| Régions et continents              | 1983 - 1988 | 1988 - 1993 |
|------------------------------------|-------------|-------------|
| Afrique                            | 60          | 200         |
| Amérique latine                    | 45          | 40          |
| Méditerranée orientale             | 25          | 22          |
| Asie orientale                     | 28          | 25          |
| Autre pays en développement        | 15          | 12          |
| Ensemble des pays en développement | 37,5        | 55          |
| Total mondial                      | 23          | 20          |

#### 1-5 UTILISATION DES PESTICIDES EN AGRICULTURE

Depuis une quarantaine d'années, plusieurs pays dans le monde ont eu recours aux produits phytosanitaires. De nombreux insecticides, fongicides, molluscides, bactéricides et herbicides ont pris une place importante dans le développement économique et social notamment en agriculture [12], principalement dans les pays développés, mais aussi de plus en plus, dans les pays en voie de développement.

**Tableau I-4** : Utilisation des pesticides et rendement des principales cultures dans certains pays et continents [12]

| Pays et continents   | Dose d'emploi (kg/ha) | Rendement (tonne/ha) |
|----------------------|-----------------------|----------------------|
| Japon                | 10,8                  | 5,5                  |
| Europe               | 1,9                   | 3,4                  |
| Etat unis d'Amérique | 1,5                   | 2,6                  |
| Amérique latine      | 0,22                  | 2,0                  |
| Océanie              | 0,20                  | 1,6                  |
| Afrique              | 0,13                  | 1,2                  |

## I-6 LE STOCKAGE ET LE CONTROLE DES STOCKS DE PESTICIDES

La durée de conservation des pesticides est le laps de temps pendant lequel un pesticide peut être stocké avant de se détériorer et perdre son efficacité biologique [20]. La majorité des pesticides ont une durée de conservation de deux ans au moins à partir de la date de fabrication, mentionnée sur l'étiquette du produit par son fabricant. Mais cette durée de conservation pourrait être raccourcie et affectée si les produits ne sont pas correctement stockés [19,20]. En effet, la conception et la structure des entrepôts de stockage jouent un rôle primordial dans la préservation et la conservation des stocks de pesticides, d'où la nécessité d'une régie très stricte de ces entrepôts.

### 1-6-1 Les principes généraux concernant la conception et la structure des entrepôts de stockage

#### Le choix du site des entrepôts [20]

Les sites de stockage doivent être choisis judicieusement, éloignés des :

- ✓ Habitations, des hôpitaux, des écoles, des marchés de produits alimentaires et des dépôts d'aliments pour animaux,
- ✓ Cours d'eaux, des puits et autres sources d'approvisionnement en eau destinée à la consommation,
- ✓ Zones où les niveaux de la nappe phréatique sont élevés ainsi que des zones avec risque d'inondations.

#### La conception des entrepôts [20]

Un bon entreposage a pour objectif de réduire au minimum le besoin d'élimination des stocks car celle-ci engendre différents problèmes. Pour cela, les entrepôts de stockage doivent prévoir :

- ✓ Suffisamment d'espace pour contenir les quantités à stocker,
- ✓ Une capacité supplémentaire d'environ 15% pour assurer le déplacement, la livraison et le conditionnement,
- ✓ Une bonne ventilation pour empêcher l'accumulation des vapeurs de pesticides et de très fortes températures (climat tropical),
- ✓ Un bon éclairage (lumière naturelle ou électrique) pour faciliter la lecture des indications figurant sur les étiquettes des fûts et récipients,

- ✓ Des fenêtres abritées du soleil ( s'il n'existe pas des moyens d'éclairage ou de ventilation) pour ne pas surchauffer les substances chimiques provoquant ainsi leur dégradation,
- ✓ Des caniveaux bordant pour l'évacuation des produits chimiques déversés dans un puisard extérieur.
- ✓ Des sols des entrepôts en ciment lisse et imperméable pour éviter l'absorption de produits déversés et faciliter le nettoyage,
- ✓ Un espace pour conserver les récipients vides et le stock périmé en attendant de l'éliminer,
- ✓ Des installations électriques anti-incendies et des équipements ignifuges et anti- poussières.

#### 1-6-2 Les principes généraux concernant le stockage des pesticides

Les stocks de pesticides doivent être placés de manière à utiliser le produit le plus ancien en premier, selon le principe « *premier entré, premier sorti* » en empêchant ainsi, l'accumulation de stocks périmés [20]. Les conteneurs de pesticides doivent être placés de façon à réduire les manipulations en évitant les dommages mécaniques qui peuvent provoquer des fuites. Une disposition judicieuse des stocks, permet de limiter et réduire de façon significative les détériorations et les dommages en cours d'entreposage. En outre, l'aménagement d'un espace en soi de un mètre (1 m) de large entre des étagères ou les piles, avec un marquage au sol, permet une inspection et la libre circulation de l'air [20].

#### 1-6-3 Les principes généraux concernant la manipulation des pesticides par le personnel du travail

Les principales règles de sécurité concernant la manipulation et la manutention des pesticides dans les lieux de travail, sont les suivantes [20] :

- ✓ Se protéger par un port de vêtements de protection (des gants, un masque, des lunettes, etc...),
- ✓ Une manipulation minimale, afin d'éviter les fuites et les déversements,
- ✓ S'informer sur les instructions concernant le fonctionnement et la sécurité du matériel et les conditions d'entreposage des produits,
- ✓ Respecter les instructions concernant la procédure à appliquer en cas d'urgences.

*Chapitre II* : Généralités sur les pesticides  
périmés



## II-1 DEFINITION

Nous entendons par **pesticides périmés**, des pesticides stockés qui ne peuvent être utilisés ni comme initialement prévu, ni autrement [19]. Dans certaines publications [21], les pesticides périmés sont aussi appelés « **déchets de pesticides** » comprenant ainsi tous les déchets issus de la production des pesticides.

## II-2 FACTEURS DETERMINANT LA PEREMPTION D'UN PESTICIDE

Les pesticides modernes ont une durée limitée de stockage (environ deux ans) lorsqu'ils sont entreposés selon les normes. De plus, certaines composantes utilisées dans la formulation des pesticides se dégradent rapidement si elles sont exposées à la chaleur ou au froid extrême, ou bien si leur emballage est endommagé [20].

Selon la FAO [19], un produit est périmé si :

- ✓ Il a subi des modifications chimiques et / ou physiques produisant ainsi des effets phytotoxiques sur la culture visée, ou créant un danger inacceptable pour la santé humaine et l'environnement,
- ✓ Le produit a subi une perte importante d'efficacité biologique du fait de la dégradation de sa matière active et / ou d'autres modifications physico-chimiques,
- ✓ Ses propriétés physiques se sont altérées au point qu'il ne peut plus être utilisé avec le matériel d'application standard.

## II-3 CAUSES DE L'ACCUMULATION DES PESTICIDES PERIMES

De nombreux facteurs ont contribué à la formation et à l'accumulation des stocks actuels de pesticides obsolètes :

### II-3-1 Interdiction de produits

Les mesures d'interdiction ont touché certains pesticides encore en stock [22], et ce, pour des raisons de santé ou d'environnement. En particulier, le retrait du marché des pesticides organochlorés qui font partie des stocks stratégiques de la lutte antiacridienne [2].

### II-3-2 Entrepôts non conformes et mauvaise gestion des stocks

Les stocks de pesticides sont souvent entreposés dans des conditions non conformes aux normes de sécurité réglementaire engendrant ainsi la dégradation et la détérioration des produits et leurs conteneurs. Les mauvaises conditions de stockage sont la conséquence de plusieurs facteurs à savoir [19,20] :

- ✓ Insuffisance de la capacité de stockage des entrepôts,
- ✓ Endommagement des conteneurs suite à une manutention brutale pendant le stockage,
- ✓ Absence de formation du personnel à la gestion et à l'entreposage des stocks.

### II-3-3 Produits et emballages non appropriés

Les pesticides ayant fait l'objet d'un don, peuvent parfois ne pas convenir aux besoins du pays bénéficiaire, aux conditions agroécologiques, ou bien, aux types de matériels disponibles et par conséquent, ils n'assurent pas l'usage auquel ils sont destinés [6]. En outre, nous pouvons attribuer le terme de non approprié à un produit si [19]:

- ✓ Ce produit n'est pas efficace contre les ravageurs qu'il est censé détruire, ou qu'il engendre des effets secondaires inacceptables, comme une action phytotoxique sur la culture elle-même,
- ✓ Sa formulation n'est pas stable en climat tropical ce qui entraîne une détérioration plus rapide,
- ✓ Le conteneur est de mauvaise qualité,
- ✓ Les étiquettes sont manquantes, incomplètes, ou illisibles (sous l'effets des intempéries, des fuites,..) ou libellées dans une langue que l'utilisateur ne connaît pas,
- ✓ La communication est insuffisante concernant les spécifications relatives au produit entre l'organisme d'aide et les pays bénéficiaires.

Dans plusieurs cas, la quantité, la matière active, la formulation ou le conditionnement des pesticides qui ont fait l'objet d'un don sont impropres à l'usage auquel ils sont destinés.

### II-3-4 Dons ou achats de quantités supérieures aux besoins

Une estimation approximative de la superficie à traiter ainsi que les conditions agroécologiques réelles (variations de l'intensité des infestations des ravageurs, seuils de rentabilité,...) ont souvent poussé les pays concernés à demander ou acheter des quantités supérieures aux besoins. Les autorités gouvernementales responsables de l'évaluation des besoins

annuels de pesticides du pays peuvent ne pas disposer d'importantes capacités d'entreposage de ces pesticides. Ces produits se dégradent et deviennent inutilisables [2,19].

Le stockage de quantités excessives est une cause répandue de péremption des pesticides.

#### II-4 PEREMPTION ET DEGRADATION DES PESTICIDES

Généralement, la persistance des produits phytosanitaires dépend essentiellement de leur aptitude à la dégradation biologique ou chimique, évaluée par un temps de demi-vie qui correspond au temps nécessaire pour une dégradation de 50%. Ce dernier, est très variable selon la famille chimique du pesticide et même d'un produit à un autre d'une même famille [23]. Par exemple, l'Endosulfan, pesticide organochloré, est chimiquement très stable. Mais certaines formulations de ce même type de pesticide peuvent se décomposer plus rapidement [20]. D'autres insecticides organochlorés comme le DDT persistent plusieurs années au stockage jusqu'à la décennie et plus [23]. Les insecticides organophosphorés et les carbamates sont beaucoup moins stables et ont généralement une durée de conservation plus courte [23]. En outre, la dégradation et la péremption des pesticides peuvent se manifester de deux manières [20] :

- ✓ La matière active a subi soit des modifications chimiques et s'est décomposée en un produit qui n'a peut être plus les propriétés d'un pesticide, soit une diminution de la concentration de cette dernière.
- ✓ La formulation du pesticide peut se transformer. Des flocons, des cristaux ou des dépôts peuvent se former, de sorte qu'il devient impossible de mélanger ou d'utiliser le pesticide comme initialement prévu.

Pour décider si un pesticide est périmé ou non, il faut suivre les différentes étapes décrites par l'organigramme donné par la figure II-1.

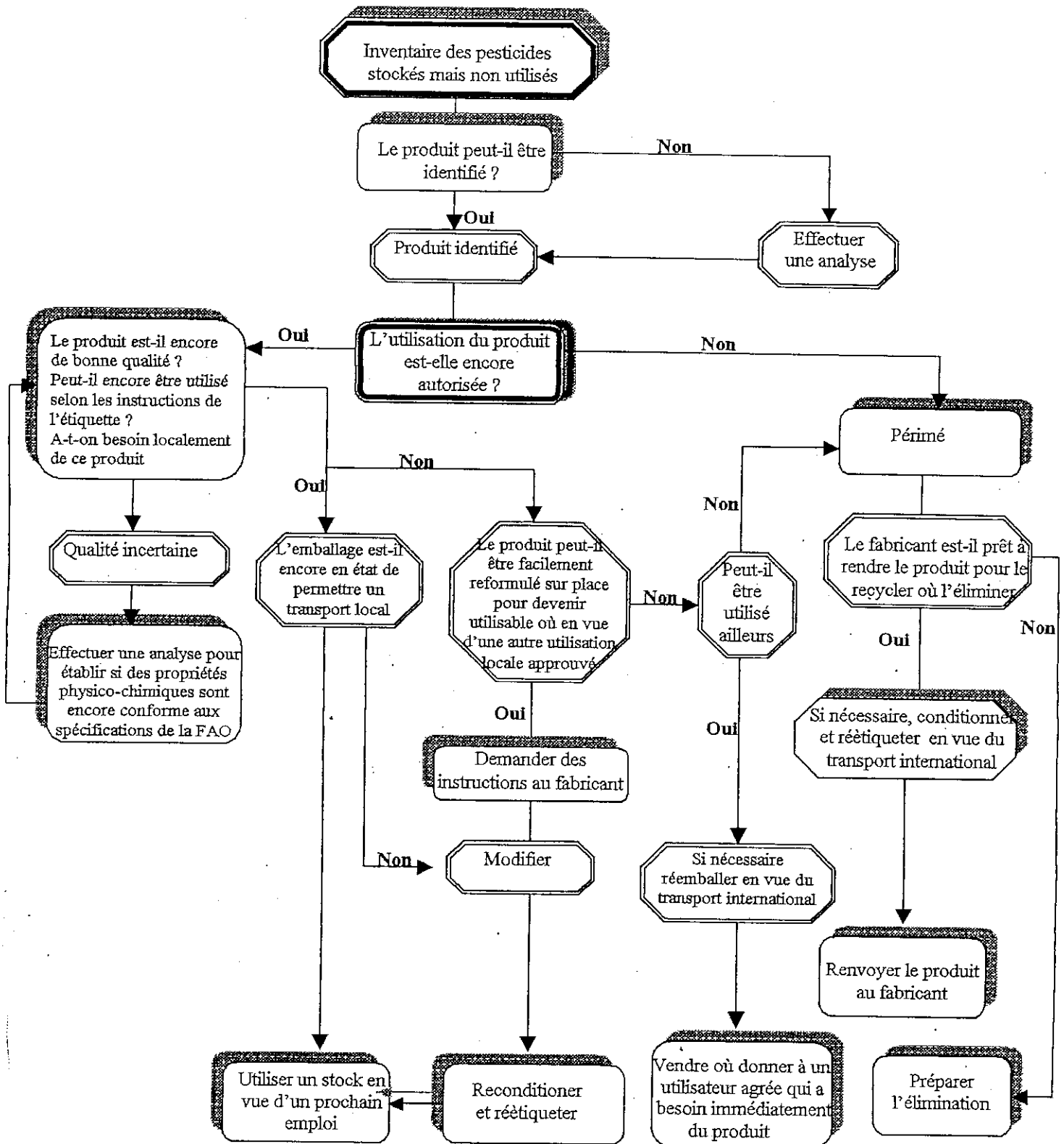


Figure II-1 : Arbre décisionnel permettant d'établir si des pesticides sont périmés ou non [19]

## II-5 FACTEURS INTERVENANT DANS LA PEREMPTION ET LA DEGRADATION DES PESTICIDES

Habituellement, les technologies modernes concernant la formulation des pesticides, les méthodes d'emballage et les pratiques de stockage, visent à prolonger le plus possible la durée de conservation qui est limitée à deux ans pour la plupart des pesticides [19]; cependant, plusieurs facteurs climatologiques et mécaniques peuvent affecter cette durée et la diminuer.

### II-5-1 Facteurs climatologiques

Les facteurs climatologiques peuvent affecter la durée de conservation et provoquer la fuite et le déversement des conteneurs de pesticides :

#### L'humidité

L'humidité peut affecter les produits en poudre, en granulés et poudres mouillables généralement stockés dans des emballages en carton en les agglutinant.

#### La corrosion

La corrosion des conteneurs de pesticides périmés peut se présenter soit à l'extérieur du conteneur dû à la rouille développée pendant le stockage en milieux humides [24] ; soit à l'intérieur du conteneur par l'action des pesticides qu'il contient. L'acidité de certains pesticides augmente durant le stockage de sorte qu'il y a plus de risque de corrosion.

#### Température et ensoleillement excessif

Certaines formulations liquides ont tendance à sédimenter et à se gélifier lorsqu'elles sont exposées aux fortes températures. De même, les préparations pulvérulentes et les poudres mouillables ont tendance à se décomposer et s'agglutiner. Sous l'effet d'une température élevée, nous noterons la décoloration par oxydation de certains pesticides [20].

### II-5-2 Facteurs mécaniques

Généralement, les abrasions et les perforations des conteneurs de pesticides périmés surgissent au cours d'un mauvais stockage ou suite à un entreposage prolongé et incorrect. Ce dernier facteur constitue l'une des principales causes de la détérioration et de la dégradation des pesticides périmés.

## II-6 LES DANGERS LIES AUX STOCKS DES PESTICIDES PERIMES

Plusieurs paramètres peuvent définir la gravité du danger lié à ces stocks [19], à savoir :

- ✓ La quantité des stocks de pesticide.
- ✓ L'état des conteneurs (fûts, sacs, boîtes, ...) ainsi que le degré de fuites.
- ✓ Le type d'entreposage (à l'abri des intempéries ou en plein air).
- ✓ La constitution du sol de l'entrepôt (degré d'imperméabilité).
- ✓ Les types et toxicités des produits stockés.
- ✓ Le comportement du produit vis-à-vis de l'environnement (rémanence, mobilité dans le sol, solubilité dans l'eau, volatilité,...).
- ✓ L'emplacement du site de stockage (à proximité ou loin des agglomérations urbaines).
- ✓ Le niveau des eaux souterraines et la proximité de plans d'eau car certains entrepôts se trouvent dans des périmètres d'irrigations, près des rivières ou dans des ports.

## II-7 INFILTRATION, RUISSELLEMENT ET DISPERSION DES PESTICIDES PERIMES DANS LE MILIEU NATUREL

Les stocks de pesticides périmés de formulation liquide, contenus dans des fûts cabossés, corrodés laissant souvent échapper leur contenu nuisent d'une manière directe à l'hygiène du travail, du personnel et du site de stockage [4], et d'une manière indirecte à la population par infiltration de ces produits toxiques à travers le sol (site de stockage) et ruissellement vers les eaux souterraines [25].

Parallèlement, les pesticides en poudre emballés dans des sacs et boîtes en carton sont souvent dispersés dans l'environnement par le vent et la pluie, loin de leur source [2].

## II-8 EFFETS DES PESTICIDES PERIMES SUR L'HOMME ET L'ENVIRONNEMENT

### II-8-1 Effets directs

La plupart des entrepôts sont situés en plein cœur des agglomérations urbaines ou à proximité des fortes concentrations de population [4]. Ceci facilite la contamination des eaux souterraines par infiltration des pesticides obsolètes à travers les sols ou par ruissellement en cas de fortes pluies, empoisonnant ainsi population et animaux, par contact, par inhalation de vapeurs ou par absorption d'eaux ou aliments contaminés [2].

## II-8-2 Effets indirects

### Élimination improvisée

Le plus souvent, les stocks de pesticides indésirables sont éliminés par enfouissement dans le sol ou brûlés en plein air, engendrant ainsi de graves pollutions.

A titre d'exemple, au début des années 80, le Yémen a connu un enfouissement de 30 tonnes d'un mélange de pesticides toxiques ; ce qui a provoqué une forte contamination à distance des eaux souterraines due à l'infiltration et à la migration de ces pesticides [2,6].

### Incendies

Plusieurs entrepôts ont pris feu en raison d'une mauvaise gestion des entrepôts où les stocks sont accumulés. La pollution provoquée par ces incendies peut avoir des conséquences graves.

A titre d'exemple, en 1997, Tananarive (Madagascar) a connu une explosion d'un entrepôt de pesticides, provoquant un terrible incendie qui pollua rivières et eaux potables [26]. La même année, un autre entrepôt de pesticides situé à Surabaya (Indonésie) a connu le même sort [26].

L'incendie le plus sérieux eut lieu le 3 mai 1991 à Cordoba (Etat du Mexique), lorsqu'une gigantesque explosion d'un entrepôt a brûlé des milliers de litres de pesticides et a causé une pollution massive dans une zone habitée [26].

### Diffusion dans l'environnement

Certains pesticides périmés se diffusent dans l'environnement transportés par les courants atmosphériques et océaniques et se répandent sur toute la surface de la planète [2].

Il a été clairement démontré que la contamination du poisson en mer du Nord par des composés toxiques entraîne des malformations congénitales chez les ours polaires. En outre, dans la chaîne alimentaire, les poissons qui contiennent des résidus de pesticides sont ingérés par les phoques, qui à leur tour par les ours polaires ; la contamination par les pesticides augmentent à chaque maillon de la chaîne alimentaire et passe d'une génération à la suivante en affectant la descendance [2].

Par conséquent, en 1992, la Conférence des Nations Unies sur l'Environnement et le Développement (CNUED) a classé les dix produits chimiques les plus dangereux, essentiellement des pesticides, comme Polluants Organiques Persistants (POPS) [2]. Les POPS sont aussi des polluants atmosphériques transportables sur de longues distances.

## II-9 METHODES D'ELIMINATIONS DES PESTICIDES PERIMES

### II-9-1 Introduction

Les pesticides périmés accumulés au cours des années sont souvent stockés au mépris des mesures de sécurité. Les récipients rouillés laissent échapper des produits extrêmement dangereux sur le sol des entrepôts menaçant sérieusement l'environnement et la santé humaine [27]. C'est pour cela que ces déchets toxiques doivent être immédiatement confinés et éliminés.

Malheureusement, il n'existe pas de méthodes faciles, qui soient sans danger pour l'homme et l'environnement, peu onéreuses et applicables pour tous les types de produits chimiques. Cependant, il faut faire une distinction entre les petites et les grandes quantités de produits à éliminer [28].

Des méthodes d'éliminations de certains produits peuvent être considérés comme acceptables pour de faibles quantités, mais non acceptables pour de grandes quantités qui dépendent de la nocivité du produit vis-à-vis de l'homme et l'environnement.

Toutefois, il existe plusieurs technologies et méthodes pour détruire certains produits toxiques, s'en débarrasser ou les recycler. Les méthodes de destruction les plus utilisées sont l'incinération, le traitement par les produits chimiques et l'enfouissement. Mais, aucune de ces technologie actuelles n'est en mesure d'éliminer les matériaux nocifs sans générer des sous produits potentiellement dangereux.

### II-9-2 Technologies d'éliminations adaptées au petites quantités et leurs emballages

Selon l'OMS [21], les quantités de pesticides considérées comme faibles sont définies comme le montre le tableau II-1:

**Tableau II-1** : La classification des quantités de pesticides périmés [21]

|   | Classe     | Quantité faible    | Quantité importante |
|---|------------|--------------------|---------------------|
| <b>Extrêmement dangereux ou hautement toxique</b> | Classe I   | < 2,5 kg ou litres | > 2,5 kg ou litres  |
| <b>Modérément toxique</b>                         | Classe II  | < 10 kg ou litres  | > 10 kg ou litres   |
| <b>Légerement toxique</b>                         | Classe III | < 25 kg ou litres  | > 25 kg ou litres   |



Les méthodes d'élimination adaptées aux petites quantités sont [21] :

- ✓ Brûlage en plein air,
- ✓ Mise en décharge contrôlée,
- ✓ Rejet dans les égouts,
- ✓ Evaporation solaire,
- ✓ Injection en puits profond,
- ✓ Traitement biologique.

Les méthodes prévues pour la régénération des sols et le traitement des eaux souterraines contaminées sont :

- ✓ La précipitation,
- ✓ La floculation,
- ✓ La solidification et fixation des déchets,
- ✓ Adsorption sur charbon actif,
- ✓ Echange d'ions,
- ✓ Traitement par ozone (O<sub>3</sub>),
- ✓ Traitement par les ultraviolets (UV),
- ✓ Oxydation en milieu humide.

### II-9-3 Technologies d'élimination adaptées aux grandes quantités

Les technologies de destruction les plus utilisées pour réduire et éliminer les grandes quantités de produits chimiques sont [21] :

- ☞ Incinération à haute température,
- ☞ Enfouissement ou mise en décharge contrôlée,
- ☞ Traitement chimique.

### Incinération

L'incinération est un processus de combustion thermique à haute température au cours duquel les molécules de pesticides sont décomposées en gaz et en solides imbrulables. Les solides sont appelés « résidus » et comprennent des cendres et des scories. Une haute cheminée conduit les effluents gazeux dans l'air.

Lorsque l'incinération est conduite correctement elle peut en principe, détruire les déchets de pesticides avec un taux d'élimination de 99%. Dans le cas contraire, elle peut créer de dangereux produits dérivés solides en suspension dans l'air, constituant une grave menace pour l'environnement et la santé publique. Ces produits dérivés sont souvent plus toxiques que le produit initial et l'éventualité de la formation de dibenzodioxines polychlorées et de dibenzofuranes polychlorées (souvent appelés dioxines et furanes), produits extrêmement toxiques et persistant dans l'environnement est particulièrement préoccupante [2,6]

### Enfouissement

L'enfouissement est une technique qui consiste à enfouir les pesticides périmés dans des trous creusés dans le sol. Ces trous doivent être recouverts d'un revêtement en plastique sur le fond et d'une épaisse couche d'argile.

L'enfouissement a été largement appliqué, dans le passé, dans les pays en voie de développement. Mais ces derniers sont confrontés aujourd'hui à de sérieux problèmes de contamination de l'environnement (eaux souterraines) engendrés par la dégradation des matériaux de scellage et de revêtement des fûts enfouis en laissent s'échapper leurs contenus toxiques dans l'environnement. Ceci nécessite d'énormes dépenses pour récupérer et confiner ces produits afin d'atténuer leurs effets nocifs sur l'environnement et la santé publique [6].

### Hydrolyse

Le traitement chimique peut rendre certains groupes de pesticides moins toxiques et moins dangereux à stocker, transporter et éliminer. Certaines matières actives peuvent être détruites par traitement chimique.

L'hydrolyse est une méthode couramment utilisée ; c'est la réaction d'une substance avec l'eau qui brise les liaisons de la molécule [21].

Toutefois, le traitement chimique est une opération qui comporte plusieurs limites [29] :

- ✓ L'hydrolyse agit seulement sur la matière active et elle n'a généralement aucun effet sur les solvants organiques utilisés dans la préparation, qui doivent être éliminés à leur tour,
- ✓ L'utilisation de produits chimiques ou de procédures inappropriées peut produire des réactions violentes ou des produits dérivés extrêmement toxiques,
- ✓ Le traitement chimique produit en général un volume plus important de déchets moins toxiques mais qu'il faut éliminer par la suite.

L'application du traitement chimique pour l'élimination de grandes quantités de pesticides nécessite [21]:

- ✓ Un laboratoire d'analyse,
- ✓ Des citernes spéciales pour les réactions chimiques,
- ✓ Des équipements de contrôle des réactions,
- ✓ Une expertise continue du traitement,
- ✓ Des dépôts spéciaux pour les résidus,
- ✓ Une large gamme de produits chimiques pour réaliser les traitements.

Ces différents paramètres font que cette méthode n'est pas recommandée pour les pays en voie de développement.

#### II-9-4 Nouvelles technologies prometteuses [21,28]

Actuellement, de nouvelles techniques sont mise à l'essai, pouvant offrir des perspectives intéressantes pour l'élimination efficace des grandes quantités de pesticides sur place. Certaines des techniques les plus intéressantes sont:

- ✓ Hydrogénation en phase gazeuse,
- ✓ Oxydation électrochimique (pyrolyse par torche à plasma),
- ✓ Procédé de traitement à base métallurgique (technologie du métal en fusion),
- ✓ Procédé d'oxydation dans des sels en fusion.

## II-10 LES PESTICIDES PERIMES EN AFRIQUE ET AU PROCHE ORIENT

### II-10-1 Historique

Intensément colonisés par le passé, l'Afrique et le Proche Orient ont reçu et continuent de recevoir beaucoup d'aide, dans tous les domaines de développement y compris en agriculture avec 80% des importations de produits agrochimiques constituées de pesticides pour les pays d'Afrique [22].

Actuellement, un quart des besoins alimentaires de l'Afrique doit être satisfait par des importations alimentaires et une aide considérable ; Alors que le taux annuel de production vivrière est en baisse, la population du continent augmente régulièrement d'environ 3% par an [2].

Par conséquent, les pays d'Afrique et du Proche Orient luttent conjointement depuis ces dernières années afin d'augmenter la production agricole, améliorer les méthodes traditionnelles de culture et résoudre leurs problèmes agricoles par l'utilisation de produits phytosanitaires.

Pour cela, gouvernement et agriculteurs se sont empressés de demander aux organismes donateurs des quantités importantes de produits phytosanitaires et acheter des quantités faramineuses de pesticides. Malheureusement, les informations concernant l'entreposage et la manutention de ces composés chimiques ont rarement été diffusées [2]. Par exemple, en 1987, le Japon a expédié au Soudan une cargaison de Bromure de méthyle (fumigeant dangereux) représentant dix ans de consommation [22]. Actuellement, ce cadeau encombrant représente un danger imminent pour les soudanais car les récipients de Bromure de méthyle rouillés fuient et empoisonnent personnes et environnement.

Au fil des années, les pays d'Afrique et du Proche Orient ont amoncelé des quantités énormes de déchets toxiques, stockés et accumulés sans mesures de sécurité, et qui ont fini par engendrer un fléau pour l'environnement et la population.

## .II-10-2 Pesticides périmés présents en Afrique et au Proche Orient

Les groupes de pesticides indésirables les plus répandus en Afrique et au Proche Orient sont présentés dans la figure II-2

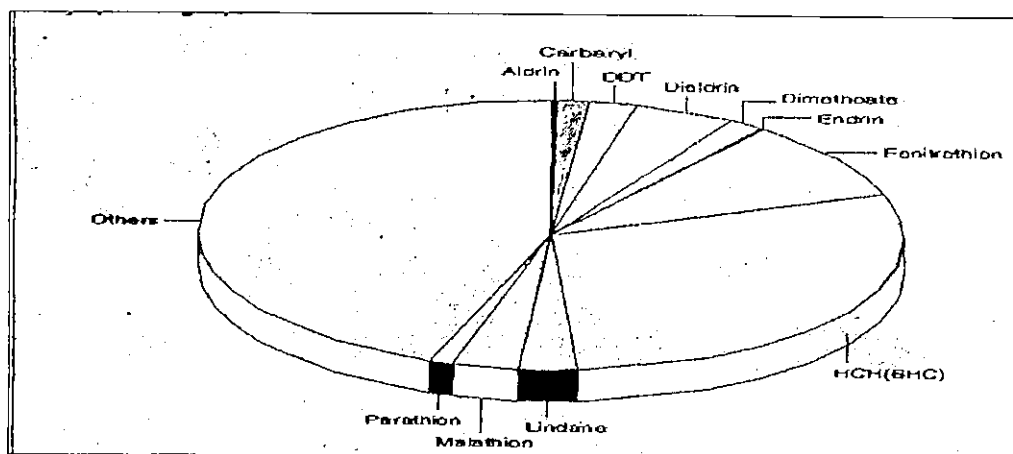


Figure II-2 : Types de pesticides périmés les plus répandus en Afrique et au Proche Orient [3]

Le tableau ci-dessous illustre les quantités de pesticides périmés en Afrique et au Proche Orient.

Tableau II-2 : les quantités de pesticides périmés en Afrique et au Proche Orient [3].

| Pesticides majoritaires | Quantités        |              |
|-------------------------|------------------|--------------|
|                         | Litres / Kg      | Tonnes       |
| Aldrin                  | 8259             | 8            |
| Endrin                  | 1762             | 2            |
| Carbaryl                | 136 968          | 137          |
| DDT                     | 202 723          | 203          |
| Dieldrine               | 435 987          | 438          |
| Diméthotae              | 150 626          | 151          |
| Fenitrothion            | 875 865          | 876          |
| HCH (BHC)               | 2 759 427        | 2 759        |
| Lindane                 | 251 126          | 251          |
| Malathion               | 284 240          | 284          |
| Parathion               | 108 209          | 108          |
| Divers                  | 4 190 808        | 4 191        |
| <b>Total</b>            | <b>9 406 000</b> | <b>9 406</b> |

## II-10-3 Inventaire des stocks de pesticides périmés

En Octobre 1999, un inventaire a été établi dans une cinquantaine de pays d'Afrique et au Proche Orient ce dernier est indiqué dans le tableau II-3 ci-dessous.

Tableau II-3 : Les pesticides périmés en Afrique et au Proche Orient [2].

| Pays                             | Nombre de sites touchés | Nombre de différents pesticides | Total restant (Tonnes) | Total éliminé (Tonnes) |
|----------------------------------|-------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|
| <b>Afrique</b>                   |                         |                                 |                        |                        |
| Algérie                          | >20                     | >8                              | 207                    | -                      |
| Bénin                            | >7                      | ±21                             | 421                    | -                      |
| Botswana                         | >4                      | >20                             | 255                    | -                      |
| Burkina Faso                     | 24                      | 57                              | 74                     | -                      |
| Burundi                          | 20                      | 50                              | 169                    | -                      |
| Cameroun                         | 20                      | 10                              | 238                    | -                      |
| Cap-Vert                         | 1                       | 12                              | 42                     | -                      |
| Afrique centrale                 | >15                     | 14                              | 238                    | -                      |
| Congo                            | 7                       | 1                               | 2                      | -                      |
| République Démocratique du Congo | 5                       | 11                              | 591                    | -                      |
| Côte d'Ivoire                    | 5                       | >13                             | 7                      | -                      |
| Guinée Equatoriale               | 22                      | 17                              | 146                    | -                      |
| Erythrée                         | 29                      | 58                              | 233                    | -                      |
| Ethiopie                         | ±200                    | >200                            | 1 500                  | -                      |
| Gambie                           | ±10                     | ±22                             | 7                      | 14                     |
| Ghana                            | 24                      | 15                              | 50                     | -                      |
| Guinée Bissau                    | >5                      | 9                               | 9                      | -                      |
| Guinée Conakry                   | 12                      | 9                               | 4                      | -                      |
| Kenya                            | 33                      | 49                              | 56                     | -                      |
| Madagascar                       | 4                       | 14                              | 76                     | 70 GTZ                 |
| Malawi                           | <16                     | 69                              | 127                    | -                      |
| Mali                             | >28                     | >14                             | 266                    | -                      |
| Mauritanie                       | 13                      | 11                              | 57                     | 200 GTZ-SHELL          |
| Maroc                            | 25                      | ±170                            | 2 265                  | -                      |
| Mozambique                       | 48                      | ±150                            | 443                    | 160 GTZ                |
| Namibie                          | 1                       | 1                               | 43                     | 202                    |
| Niger                            | ±15                     | 29                              | 52                     | 60 USAID-GTZ           |
| Rwanda                           | >5                      | 12                              | 451                    | -                      |
| Principauté de Sao Tomé          | 1                       | 3                               | 3                      | -                      |
| Sénégal                          | 8                       | ±21                             | 274                    | -                      |
| Seychelles                       | <1                      | 37                              | 0                      | 12 FAO-DGIS            |
| Sierra Leone                     | 5                       | 17                              | 7                      | -                      |
| Afrique du Sud                   | Plusieurs               | ±30                             | 10                     | 603                    |
| Soudan                           | 44                      | ±145                            | 666                    | -                      |
| Swaziland                        | 2                       | 35                              | 0                      | 9                      |

|                             |                          |           |        |              |
|-----------------------------|--------------------------|-----------|--------|--------------|
| Tanzanie / Zanzibar         | Plusieurs                | 100       | 1 000  | 280 DGIS-NET |
| Tchad                       | 4                        | 6         | 0      | -            |
| Togo                        | 12                       | 64        | 86     | -            |
| Tunisie                     | 21                       | >5        | 882    | -            |
| Ouganda                     | Plusieurs                | Plusieurs | 241    | 50 FAO       |
| Zambie                      | 6                        | ±51       | 0      | 360          |
| Zimbabwe                    | 15                       | >166      | 27     | -            |
| <b><u>Proche Orient</u></b> |                          |           |        |              |
| Iraq                        | 16                       | 5         | 232    | -            |
| Jordanie                    | 0                        | 0         | 0      | -            |
| Koweït                      | 1                        | 16        | 2      | -            |
| Liban                       | Plusieurs                | Plusieurs | 177    | 10 FAO       |
| Qatar                       | 1                        | 7         | 5      | 5            |
| Syrie                       | >13                      | 13        | 323    | -            |
| Yémen                       | 20                       | 130       | 1,540  | 262 FAO-DGIS |
| Total                       | Afrique et Proche Orient |           | 13,803 | 2,354        |

\* : inventaire partiel

### *Remarque*

Les pays d'Asie et d'Amérique Latine n'ont bénéficié d'aucun programme d'étude ou d'inventaire précis des stocks se trouvant sur leur territoire [23].

Afin de remédier à ce fléau, le gouvernement japonais a fourni une aide de 315 000 dollars pour amorcer l'inventaire dans 21 pays d'Asie.

## II-11 LES PESTICIDES PERIMES DANS LES PAYS DU MAGHREB

### II-11-1 Introduction

Pour l'ensemble des pays du Maghreb, l'accumulation des stocks de pesticides indésirables a été causée par un achat excessif de produits phytosanitaires pour lutter contre les ravageurs migrant et particulièrement le *criquet pèlerin*.

Bien que les stocks existants au Maghreb ne représentent qu'une fraction du total mondial. Les dégâts qui résultent sont beaucoup plus sérieux du fait du [2] :

- ☞ Manque d'équipement et de moyen de destruction adéquat,
- ☞ Manque de ressources financières ou d'expertise pour résoudre les problèmes ayant un impact sur l'environnement.

Soucieux de la prévention de l'environnement et conscients des risques encourus, l'Algérie et les autres pays du Maghreb ont soumis une réglementation rigide qui consiste à ne permettre aucune introduction d'un produit nouveau qu'après homologation et contrôle par les services concernés. Ces textes couvrent [30] :

- ✓ La fabrication,
- ✓ L'homologation,
- ✓ L'utilisation,
- ✓ La commercialisation,
- ✓ Le stockage,
- ✓ L'importation,
- ✓ L'étiquetage et l'emballage.

### II-11-2 Le Maroc

L'inventaire établi par les pays du Maghreb révèle que le Maroc dispose de quantités impressionnantes de stocks périmés (plus de 3 000 tonnes) lui seul, comparé aux pays voisins [2].



Tableau II-4 : Les quantités de pesticides importés par le Maroc de 1995 à 1998 [2].

| Types de Pesticides   | Année            |                  |                  |                  |
|---|------------------|------------------|------------------|------------------|
|   | 1995             | 1996             | 1997             | 1998             |
| Insecticides et antirongeurs  | 3 710 685        | 4 604 670        | 4 482 621        | 5 297 439        |
| Fongicides  | 3 239 197        | 3 716 729        | 4 295 221        | 3 017 208        |
| Herbicides, inhibiteurs de germination et régulateurs de croissance | 794 743          | 1 238 618        | 1 181 249        | 1 075 969        |
| <b>Total (kg)</b>   | <b>7 744 625</b> | <b>9 560 017</b> | <b>9 959 091</b> | <b>9 390 616</b> |

### II-11-3 La Mauritanie

Actuellement, la Mauritanie détient un stock restant de 75 tonnes constitué de 57 tonnes de pesticides indésirables et de 18 tonnes incluant emballages vides et sols contaminés.

Cependant, la Mauritanie a bénéficié d'un appui de l'Office Allemand de la Coopération Technique (GTZ) qui a permis de reconditionner et d'incinérer, aux Pays Bas, 220 tonnes de Dieldrine et emballages vides.

En Angleterre, 42 tonnes de sol contaminé reconditionné ont été envoyées en vue d'une élimination en Juin 1999 [2].

L'inventaire des stocks des pesticides périmés en Mauritanie est présenté en annexe 2.

### II-11-4 La Tunisie

Une enquête nationale a été établie dans les six sites (entrepôts affectés) où les quantités de stocks sont importantes. Le tableau II-5 résume les résultats obtenus.

Tableau II-5 : Résultats d'enquêtes sur les stocks de pesticides périmés en Tunisie [2]

| Site affecté | Nom commun    | Quantités      |                |
|--------------|---------------|----------------|----------------|
|              |               | Kg             | Litres         |
| 1            | Acaricides    | 375 000        | -              |
| 2            | Herbicides    | 16 762         | 43 059         |
| 3            | Insecticides  | 4 714 1        | 52 379         |
| 4            | Fongicides    | 21 608         | 4 901          |
| 5            | Nématicides   | 783            | 349            |
| 6            | Raticides     | 1              | 5              |
|              | Divers        | 14 865         | 1 041          |
|              | <b>Totaux</b> | <b>476 160</b> | <b>101 734</b> |

L'inventaire établi sur les quantités de stocks de pesticides périmés sur le territoire tunisien est présenté en annexe 3.

**II-11-5 La Libye**

Un atelier régional sur les pesticides périmés en Afrique du Nord, organisé par la collaboration de la FAO et la Commission de Lutte Contre le Criquet Pèlerin en Afrique du Nord-Ouest (CLCPANO) en Tunisie (22 au 26 novembre 1999), a permis à la Libye de dévoiler ces quantités en pesticides périmés. L'inventaire de ces stocks de pesticides indésirables est présenté en annexe 4.

## II-12 LES PESTICIDES PERIMES EN ALGERIE

### II-12-1 Introduction

Avec une consommation annuelle moyenne de 2 000 tonnes de pesticides [30], ce qui représentait un ratio de 2,66 kg par hectare, l'Algérie est loin d'être un grand consommateur de pesticides comparée à ces voisins du Maghreb, en l'occurrence, le Maroc et la Mauritanie, mais dès les années 80, le problème de l'accumulation des stocks de produits périmés a commencé à se poser avec acuité.

### II-12-2 Evolution des quantités de pesticides utilisés en agriculture

Avec l'accroissement de l'agriculture et la modernisation des techniques de lutte contre les ravageurs, les mauvaises herbes et les maladies des plantes, l'Algérie, comme tous les pays du Maghreb, voit dans les substances chimiques, l'instrument principal pour améliorer ses pratiques culturales.

**Tableau II-6 : Commercialisation des pesticides en Algérie [30].**

| Années              | 75 - 79 | 80 - 84 | 85 - 89 | 90 - 93 | 94 - 97 |
|---------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| Valeurs<br>(Tonnes) | 28270,2 | 22188,6 | 18064,6 | 8635,5  | 8328,48 |

### II-12-3 Problèmes sur les stocks de pesticides périmés

Une première enquête a été initiée en 1980, par la commission mixte du ministère de l'agriculture et de l'équipement et celui de l'industrie pétrochimie qui a fait ressortir l'existence d'un stock de produits phytosanitaires de l'ordre de 11 000 tonnes [30].

Une deuxième opération de recensement lancée en 1984 a révélé une réduction des stocks de 11 000 à 5 000 tonnes, avec la destruction du stock de Parathion, dont l'emploi était interdit, par incinération. Ces deux enquêtes avaient montré à chaque fois, que la situation était critique sans que des solutions efficaces n'aient pu être trouvées pour la résorption de ces produits extrêmement dangereux [31].

Ce n'est qu'à la fin de l'année 1994 que les ministères de l'agriculture et de l'environnement ont engagé, pour la prise en charge de cette situation, un plan d'action comportant trois phases [31]:

- ☞ Une opération de réactualisation des stocks,
- ☞ La collecte des produits pour leur regroupement,
- ☞ Les mesures d'assainissement spécifiques.

Compte tenu de l'importance et l'ampleur du problème, une opération de recensement des stocks de pesticides périmés en 1996 menée par l'Institut National de la Protection des Végétaux (INPV) en vue d'actualiser l'état des stocks, a révélé l'existence de 2 360,472 tonnes de produits phytosanitaires à usage agricole considérés comme périmés à travers le territoire national.

#### II-12-4 Résultats du recensement de 1996 par l'INPV [31]

Les quantités recensées au niveau de 500 sites sont réparties sur 42 wilayas et distribuées géographiquement comme suit (Tableau III-8)\* :

- ✓ 40,4% à l'Ouest et au Sud-Ouest du pays,
- ✓ 34,1% au centre du pays,
- ✓ 25,4% à l'Est et au Sud-Est du pays.

Par ailleurs, l'enquête a révélé un tonnage d'environ 1959 tonnes représentant 83% du stock global qui est réparti comme suit (Tableau III-9)\* :

- ✓ 44% des produits ont un âge supérieur ou égal à 10 ans,
- ✓ 38,6% des produits conditionnés dans des emballages ne comportant pas d'étiquettes.

Le tableau III-10\* représente la distribution des stocks de pesticides périmés selon l'âge et le type d'emballages.

D'autre part, 57,4% des mêmes stocks sont dans un état de détérioration avancé en raison des conditions précaires de conservation, comme présenté dans les tableaux III-11\* et III-12\*.

La classification toxicologique de ces stocks a montré que 638,825 tonnes, soit 27,1% du tonnage global sont considérés selon la classification des organisations internationales (OMS / FAO) comme hautement toxiques comme le montrent les tableaux III-13\*, III-14\* et III-15\*.

\* : Les tableaux III-8, III-9, III-10, III-11, III-12, III-13, III-14, et III-15 sont présentés en Annexe 6.

## Chapitre III : Le Carbaryl

### III-1 PRESENTATION

Le carbaryl est un pesticide organique de synthèse fabriqué dès 1958 par l'Union Carbide Agricultural (USA), actuellement Rhône Poulenc [32].

Connu à l'origine sous son numéro de recherche de laboratoire UC 7744, le carbaryl est un insecticide appartenant à la famille des carbamates.

Le produit technique se présente en un solide cristallin blanc, essentiellement sans odeur, avec un degré de pureté avoisinant les 98% et une limite d'impureté de 0,05% de N-méthylcarbamate de  $\beta$ -naphyl [33].

Sa formule développée est donnée par la figure III-1

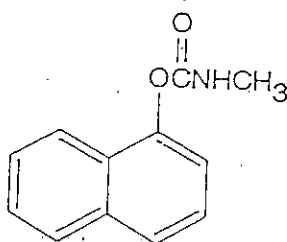


Figure III-1: formule développée du carbaryl [34]

Codes officiels : OMS 29, OMS 629, ENT 23969

Numéro du CAS : 63-25-2

Noms de la substance : Carbaryl, 1-naphthyl-méthylcarbamate

Synonymes, noms commerciaux [35,36,37] : Sevin, Atoxan, Caproline, UC7744, Gamonil, Panam, Sévidol

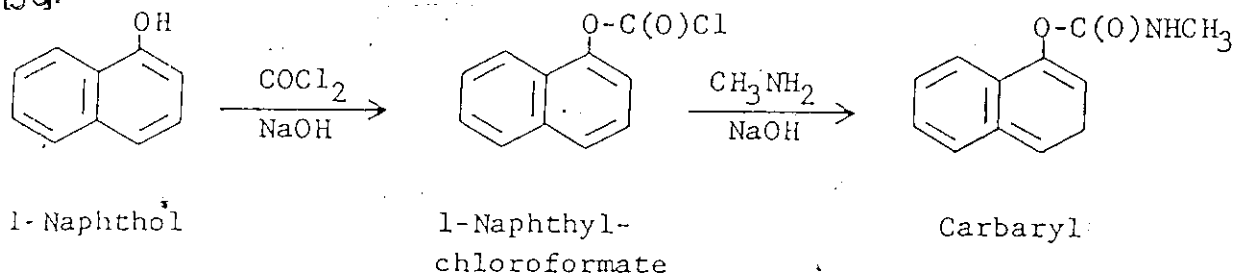
Les Propriétés physico-chimiques du carbaryl sont présentées dans le tableau suivant :

**Tableau III-1 :** Les Propriétés physico-chimiques du carbaryl [32,33,35]

|                         |   |
|-------------------------|---|
| Apparence               | Blanc, solide cristallin  |
| Odeur                   | Essentiellement sans odeur  |
| Formule brute           | $C_{12}H_{11}NO_2$  |
| Masse atomique relative | 201,23 g  |
| Masse volumique         | 1,232 g/cm <sup>3</sup>   |
| Point d'ébullition      | Non distillable   |
| Point de fusion         | 142°C   |
| Pression de vapeur      | 0,7 Pa à 26°C   |
| Poids spécifique        | 1,232 à 20°C  |
| Solubilité              | Dans l'eau : 40 mg/l<br>Dans les solvants organiques :<br>l'acétone : 200-300 g/l ; le cyclohexane : 200-250 g/l<br>l'éther : 200 g/l ; le xylène : 100 g/l |
| Action corrosive        | Non observée actuellement sur le métal et autres matériaux utilisés pour l'emballage ou pour l'équipement de traitement                                     |
| Stabilité               | Stable à la lumière ultraviolette ainsi qu'à la chaleur jusqu'à une température de 70°C.<br>Rapidement hydrolysé en 1-Naphthol.                             |

### III-2 ORIGINE ET PRODUCTION.

Il n'existe pas de source naturelle de carbaryl, il est obtenu à partir de 1-naphthol, soit par réaction avec l'isocyanate de méthyle, soit par traitement avec le phosgène en présence de soude caustique avec une réaction consécutive du chloroformate, obtenue par la méthylamine [34].



**Tableau III-2:** Les chiffres de production mondiale de carbaryl sont [39] :

| Quantités (tonnes) | Année   |
|--------------------|---------|
| 25 000             | en 1971 |
| 1 000 - 1 500      | en 1989 |

Les principales firmes productrices de carbaryl dans le monde sont [39] :

*Rhône Poulenc, Drexel Chemical Company, Jin Hung et Mukhteshim-Agan*. La principale unité de production se trouve aux Etats Unis d'Amérique.

Plus de 290 fabricants proposent une gamme de formulation de carbaryl qui dépasse les 1 500 produits [39].

Au Royaume Unis (UK), le carbaryl est le pesticide le plus utilisé en agriculture. En 1992, ce produit a été utilisé sur 15 000 hectares de pommiers [39].

### III-3 UTILISATION ET MODE D'ACTION

Depuis une trentaine d'années, le carbaryl a été utilisé comme insecticide agissant par contact et par ingestion avec certaines propriétés endotherapeutiques. Il permet de lutter contre une grande variété de nuisibles et de nombreux vecteurs et ravageurs dont 160 différents insectes nuisibles ainsi que 85 différentes plantes alimentaires et textiles [39,33].

### III-4 COMPORTEMENT DU CARBARYL DANS L'ENVIRONNEMENT

#### III-4-1 Comportement du carbaryl dans le sol

En raison de sa solubilité dans l'eau, le carbaryl est très mobile dans les sols. Cependant, il ne se produit pratiquement aucune accumulation de ce dernier dans ce milieu.

De manière générale, la persistance dans les sols, des insecticides dérivés des carbamates est considérée comme faible (1 à 4 mois) du fait de leur mobilité et de leur pouvoir de biodégradation [33].

#### III-4-2 Comportement du carbaryl dans les systèmes aquatiques

Dans les systèmes aquatiques, l'hydrolyse du carbaryl s'effectue à pH>7 et donne du 1-Naphthol et de la méthylamine. Bien que le processus de dégradation soit relativement rapide, il n'est pas à exclure les possibilités de migration de la substance dans les eaux souterraines [33].



## III-5 LES EFFETS TOXICOLOGIQUES DU CARBARYL

## III-5-1 Toxicité aiguë

L'OMS a classé le carbaryl comme pesticide modérément toxique (classe II) [37]. sa toxicité aiguë est généralement attribuée à sa capacité d'inhiber l'activité de la cholinestérase exprimée sous forme de dose létale 50 (DL<sub>50</sub>) et qui varie selon l'espèce, la formulation et le véhicule du produit [33].

Des symptômes de toxicité aiguë sont observés sur les être humains exposés au carbaryl par contact de la peau, par inhalation ou par ingestion. Les principaux symptômes sont :

**A petites doses :** Brûlures, nausées, crampes de l'estomac, diarrhées et salivation excessive.

**A hautes doses :** Augmentation de la sécrétion bronchique, sueurs abondantes, myosis et bronchoconstriction.

Les doses létales (DL<sub>50</sub>) de certains organismes et animaux sont données dans le tableau III-3

**Tableau III-3 :** La dose létale 50 de certains animaux et organismes vivants exposés au carbaryl [32,33].

| Animaux et organismes vivants       | Dose létale 50                              |                                 |
|-------------------------------------|---|---------------------------------|
| <b><u>Mammifères</u></b>            |   |                                 |
| Rat                                 | DL <sub>50</sub> 400-850 mg/kg              | par voie orale                  |
| Lapin                               | DL <sub>50</sub> >4,000 mg/kg               | par voie dermique               |
| Chat                                | DL <sub>50</sub> 710 mg/kg                  | par voie orale                  |
| Porcs et Singes                     | DL <sub>50</sub> >2,000 mg/kg               | par voie dermique               |
| Souris                              | DL <sub>50</sub> 150 mg/kg                  | par voie orale                  |
| Cobaye                              | DL <sub>50</sub> <100 mg/kg                 | par voie orale                  |
|                                     | DL <sub>50</sub> 100-650 mg/kg              | par voie orale                  |
|                                     | DL <sub>50</sub> 280 mg/kg                  | par voie orale                  |
| <b><u>Organismes aquatiques</u></b> |   |                                 |
| Les crustacés :                     |   |                                 |
| Puces d'eau et mysidès              | CL <sub>50</sub> 5-9 µg/l                   |                                 |
| Ecrevisses                          | CL <sub>50</sub> 8-25 µg/l                  |                                 |
| les plécoptères et éphéméroptères   | CL <sub>50</sub> 1,75-4,25 µg/l (24 heures) |                                 |
| Les mollusques                      | CL <sub>50</sub> 0,1-2 µg/l (24 heures)     |                                 |
| Divers poissons                     | CL <sub>50</sub> 1-30 µg/l (24 heures)      |                                 |
| <b><u>Insectes et oiseaux</u></b>   |   |                                 |
| Abeilles                            | DL <sub>50</sub> 1,3 µg/abeille             | par contact                     |
| Le Francolin (oiseau)               | DL <sub>50</sub> 0,14 µg/abeille            | par voie orale (soit 1-2 mg/kg) |
| La Sauvagine et le gibier à plumes  | DL <sub>50</sub> 56 mg/kg                   | par voie orale                  |
|                                     | DL <sub>50</sub> > 1,000 mg/kg              | par voie orale                  |

### III-5-2 Toxicité chronique

Le carbaryl est peu dangereux pour les hommes en raison de sa faible tension de vapeur, de sa décomposition rapide et de la désinhibition spontanée et rapide de la cholinestérase [40].

De ce fait, les symptômes d'intoxication apparaissent bien avant qu'une dose importante (dangereuse) ne soit accumulée dans l'organisme.

### III-5-3 Les effets toxicologiques sur l'homme et sur les être vivants

Appartenant à la famille des carbamates qui se dégradent rapidement et qui ne s'accumulent pas dans l'organisme, l'absorption du carbaryl se fait par voie orale ou cutanée. Toutefois, il provoque une intoxication due à l'inhibition réversible de l'enzyme *ésterase* d'*acétylcholine* en engendrant des convulsions et des manifestations neuro-musculaires. Ces effets se produisent très rapidement mais ne durent pas longtemps [33].

Le carbaryl est rapidement hydrolysé en formant du 1-naphthol qui est excrété. Dans le cas d'une intoxication aiguë, il y a danger à partir de 10 mg/l.

Les symptômes apparaissent à partir de 30 mg de 1-naphthol par litre d'urine [33].

Le carbaryl se caractérise par une toxicité relativement faible pour les êtres humains, par l'absence de bioaccumulation et par une faible persistance dans les sols, du à sa capacité de biodégradation. En revanche, le carbaryl a des effets toxiques sur les abeilles et sur les organismes aquatiques, même à faible concentration [33,37,40].

### III-6 METHODES D'ANALYSES DU CARBARYL

Des nombreuses méthodes d'analyse du carbaryl, basées généralement basées sur le dosage total du taux de méthylamine sont citées dans la littérature [44].

Avant la découverte de la chromatographie liquide, il n'existait aucune méthode d'analyse simple et valable pour les dosages des N-méthylcarbamates et plus particulièrement, le dosage du carbaryl et ce, quelle que soit la concentration et la complexité des échantillons. L'analyse se résumait seulement à la détection du carbaryl soit par absorbance dans l'ultraviolet à 280 nm, ou bien, dans l'infrarouge à 5,75 et 8,94  $\mu\text{m}$ , dans le proche infrarouge à 2,88  $\mu\text{m}$  (grâce à la liaison N-H) et enfin, par colorimétrie à 475 nm [44].

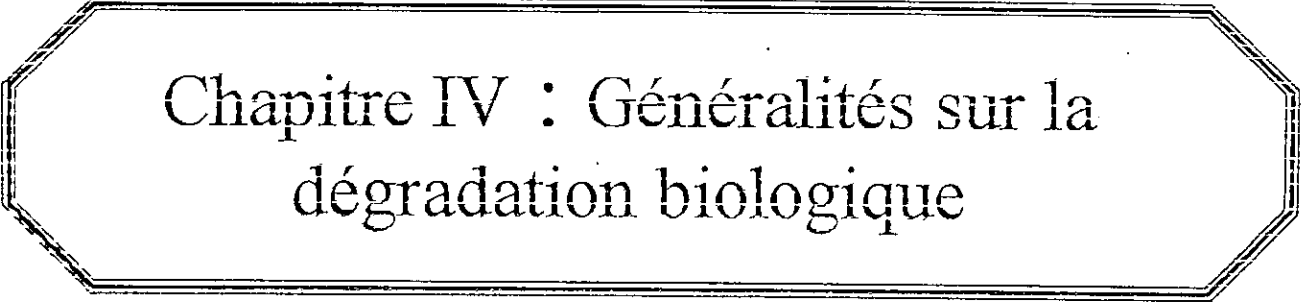
La thermolabilité des carbamates interdisait le dosage du carbaryl par chromatographie en phase gazeuse. Les seules techniques décrites permettent d'utiliser la chromatographie gazeuse seule ou couplée à la spectroscopie de masse pour l'analyse et l'identification des produits de dégradation du carbaryl (E.PRAMAURO et al. (1997) [42]).

Pour cela, les recherches ont été orientées vers l'analyse du carbaryl par chromatographie liquide à haute performance (C.L.H.P) et plusieurs méthodes ont été développées dans ce sens.

En 1975, A. R. HANKS [41] a mis au point une méthode simple pour déterminer le carbaryl dans un mélange de pesticides utilisant une colonne de 610 mm x 2 mm de diamètre interne, avec un garnissage DURAPAK CARBOWAX 400/PORASIL. La phase mobile est un mélange de trichlorométhane ( $\text{CHCl}_3$ )-isooctane (20-80) V/V, avec ajout d'étalon interne (péntachlorophenol), à un débit de 1,5 ml / min. La longueur d'onde de détection est de 280 nm.

Dans les aliments, M.OKIHASHI, H.OBANA, S.HORI (1998) [43] ont proposé une méthode dans laquelle les résidus sont extraits par ASE (extraction accélérée par un solvant) sous une température et pression données. L'extraction se fait par l'acétonitrile à une température de 100°C sous une pression de 2000 Psi pendant 20 minutes et l'analyse par C.L.H.P, avec une pré-colonne à fluorescence et une colonne STR-ODS 2. La phase mobile.

Dans les jus de fruits, R. J. BUSHWAY (1988) [44] a développé une méthode d'analyse par C.L.H.P, avec une colonne RP-C<sub>18</sub> et une phase mobile : méthanol-eau-acétonitrile (40-45-15) V/V, à un débit de 1 ml/min et à une longueur d'onde de 224 nm. Le seuil de détection est de 0,64 p.p.m.



Chapitre IV : Généralités sur la  
dégradation biologique

## IV-1 INTRODUCTION

Le traitement biologique fait intervenir les avantages que nous offre la nature, par l'intermédiaire des micro-organismes constituant le système écologique [4.5].

Ce procédé permet le développement et le contrôle des micro-organismes dont le principal travail est la dégradation des composés organiques en les transformant en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et sels minéraux [4.5].

## IV-2 LA BIODEGRADABILITE

### IV-2-1 Définition

La biodégradabilité d'une substance exprime son aptitude à être décomposée par les micro-organismes décomposeurs (champignons, bactéries,...) [4.6]. La majorité des substances organiques naturelles sont facilement biodégradables, c'est à dire, assimilables par les micro-organismes vivants.

### IV-2-2 Facteurs déterminant la biodégradabilité

La biodégradabilité dépend essentiellement des paramètres suivants [4.6]:

- ✓ Les conditions des tests utilisés,
- ✓ La durée du test de biodégradabilité mis en jeu,
- ✓ Les types de biomasse utilisés (boue activée, eaux de rivière, sédiments,...) et de son adaptation à la substance testée ainsi qu'à la biodisponibilité de cette dernière.

### IV-2-3 Facteurs influençant la biodégradabilité

Divers facteurs peuvent influencer la biodégradabilité, à savoir [4.7]:

- ✓ Le nombre, la nature et le degré d'adaptation des micro-organismes présents dans le milieu récepteur (en particulier par la sélection des espèces),
- ✓ La concentration du produit à dégrader (elle peut provoquer une action inhibitrice vis-à-vis des micro-organismes dans le cas où la concentration est élevée),
- ✓ Les conditions du milieu : pH, présence ou absence de sels minéraux nutritifs, température, etc...

Une des caractéristiques essentielles de la biodégradabilité est l'aptitude des micro-organismes à s'adapter au milieu récepteur. Cette fonction est principalement liée à l'espèce et aux composés mis en présence. Les bactéries qui ont une durée de vie très courte (de quelques minutes à quelques heures) peuvent produire au cours du temps, des milliers de générations pouvant s'adapter progressivement à un composé initialement toxique pour parvenir en fin de compte à l'assimiler complètement.

### IV-3 LA BIODEGRADATION

#### IV-3-1 Définition

La biodégradation est la dégradation des composés chimiques par des organismes vivants. En outre, c'est un ensemble de phénomènes complexes conduisant à une dégradation moléculaire de la matière organique, en milieu généralement aqueux sous l'effet d'organismes vivants [43].

#### IV-3-2 Facteurs d'inhibition de la biodégradation

D'après les « règles d'Alexandre » (1988) [44], la biodégradation d'un composé chimique est ralentie par :

- ✓ La présence de plusieurs noyaux aromatiques,
- ✓ La présence de plusieurs ramifications (effets maximum en présence d'un carbone asymétrique),
- ✓ L'ordre de biodégradabilité pour les molécules aromatiques : para > ortho > méta,
- ✓ L'ordre de biodégradabilité pour les dérivés aliphatiques chlorés :  $\omega > \gamma > \beta > \alpha$ ,
- ✓ La polysubstitution par rapport à la monosubstitution,
- ✓ La substitution par : -Cl, -SO<sub>3</sub>, -NO<sub>2</sub>, -NH<sub>2</sub>, etc...

#### IV-4 LA DEGRADATION BIOLOGIQUE

La dégradation biologique, phénomène complexe repose sur l'aptitude de nombreuses espèces bactériennes à dégrader la matière organique pour assurer leurs besoins métaboliques [50].

La dégradation biologique est donc, la méthode la plus appropriée pour la réduction des matières organiques, dont la transformation s'établit par des bactéries [51]:

- *Aérobies* si l'oxydation est provoquée à partir de l'oxygène dissous dans l'eau, c'est la voie *aérobic*.
- *Anaérobies* si l'oxydation est obtenue d'une manière indirecte, caractérisée par une perte d'hydrogène fixé par un accepteur autre que l'oxygène, c'est la voie *anaérobic*.

Cependant, la dégradation biologique et la toxicité des substances organiques sont deux paramètres de base déterminant leur comportement dans l'environnement naturel au cours de la dégradation biologique. Selon ces deux paramètres, les substances organiques se subdivisent en quatre groupes [52]:

- ✓ Substances biologiquement dégradables et non toxiques,
- ✓ Substances biologiquement dégradables et toxiques,
- ✓ Substances biologiquement non dégradables et non toxiques,
- ✓ Substances biologiquement non dégradables et toxiques.

Les composés du premier groupe ne sont pas nuisibles. Les substances du deuxième groupe sont, après une dilution suffisante, décomposés par des processus biologiques, naturels ou artificiels [52]. Quant au troisième et au quatrième groupe, leur transfert dans l'environnement doit être stoppé [52].

Les micro-organismes dégradent les matières organiques en :

- ✓ Métabolites intermédiaires n'ayant plus les même propriétés qu'au départ,
- ✓ CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O dans le cas d'une biodégradation complète, en milieu aérobie.
- ✓ CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O, méthane, ammoniacque, acides gras, acides aminés et produits plus au moins toxique tels que les phénols et les crésols en milieu anaérobie.

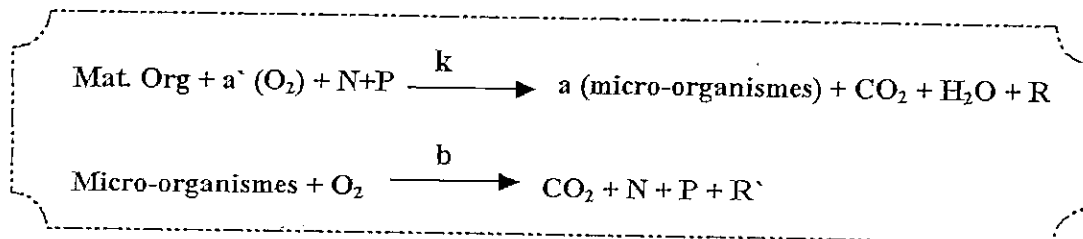
## IV-5 LA DÉGRADATION BIOLOGIQUE AÉROBIE

Les traitements biologiques, nécessitant une dégradation aérobie, s'effectuent dans un réacteur où sont mis en contact, les micro-organismes épurateurs, des polluants organiques dans l'eau à épurer en présence d'oxygène généralement fourni par l'air.

Les micro-organismes concentrés dans le réacteur biologique utilisent donc l'oxygène de l'air pour dégrader les substances organiques ; c'est un *métabolisme aérobie* [54].

## IV-5-1 Métabolisme aérobie : étude du phénomène

Eckenfelder (1982) [53], décrit la métabolisation de la matière organique dans un procédé biologique aérobie par l'équation suivante :



Ces paramètres peuvent être définis comme suit :

**a** : fraction du substrat (DBO, DCO) convertie en cellules microbiennes, exprimée en MVS (matière volatile sèche),

**a'** : fraction du substrat oxydé,

**b** : fraction de la masse cellulaire dégradable oxydée par jour,

**K** : coefficient cinétique d'élimination du substrat,

**R** : Résidu soluble non biodégradable,

**R'** : Résidu cellulaire non dégradable,

**N** : Azote,

**P** : Phosphore.



Au cours de la métabolisation du substrat organique, une partie de celui-ci est utilisée pour la synthèse, une autre partie pour satisfaire les besoins énergétiques pour la croissance bactérienne, et une faible portion pour les besoins de maintenance.

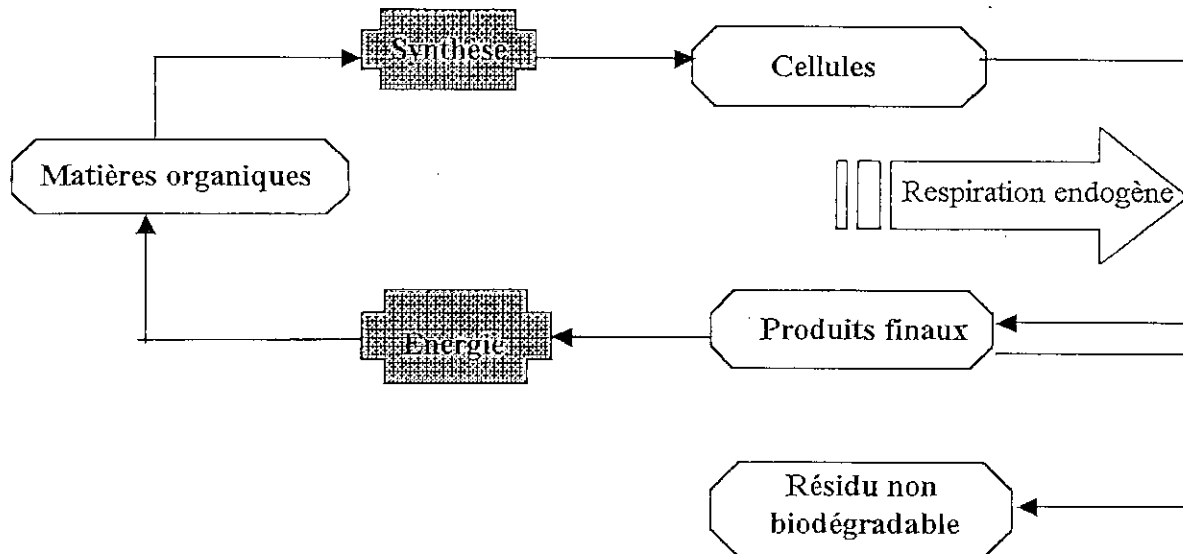


Figure IV-1 : Mécanisme de la métabolisation aérobie [54].

#### IV-5-2 Techniques de dégradation biologique aérobie

La mise en oeuvre de la dégradation biologique aérobie est réalisée suivant deux types de techniques [ ] :

- ✓ Procédés à *cultures fixes*; types lits bactériens ou bio-filtres bactériens, lorsque la biomasse est fixée sur un support solide,
- ✓ Procédés à *cultures libres*; types lagunage aérobie naturel, boues activées, lorsque la masse bactérienne est en suspension dans un bassin aéré.

## IV-6 PROCÉDES DE DÉGRADATION AÉROBIE À BIOMASSE EN SUSPENSION (BOUES ACTIVEES)

### IV-6-1 Principe du procédé

Inventé en 1914 à Manchester, le procédé à boues activées reproduit industriellement l'effet épuratoire des rivières.

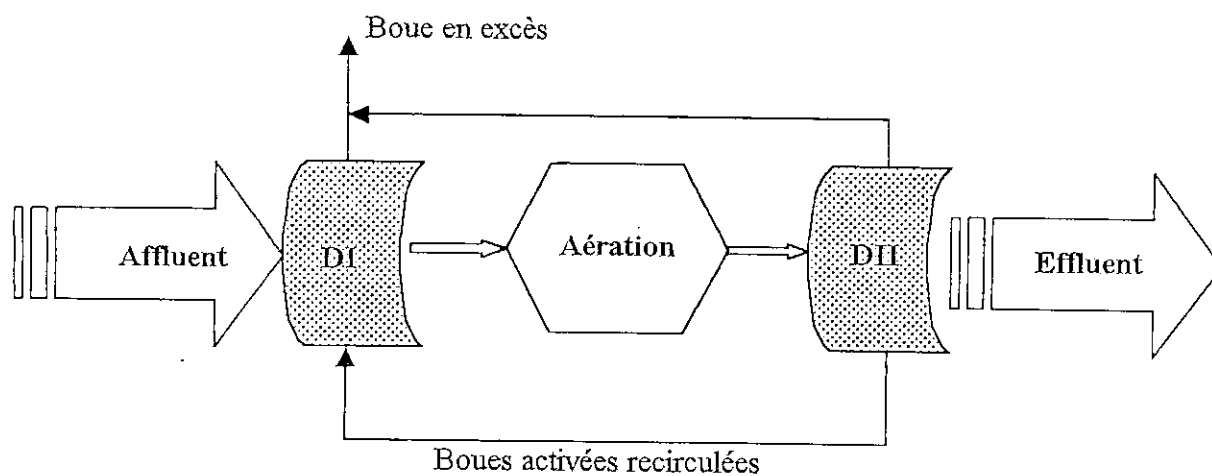
Il consiste en un réacteur biologique aérobie, où les micro-organismes flottent dans un liquide aéré sous forme de petits amas appelés « *bioflocs* » [55]. Le mélange eau usée-bioflocs est appelé « *liqueur mixte* ».

Généralement, lors d'une bonne dégradation, on note la présence d'une biocénose bactérienne avec prédateurs.

Les micro-organismes sont continuellement recyclés dans le but, non seulement, de conserver la boue formée, mais surtout d'accélérer le processus de dégradation, en tenant compte de ces propriétés particulières. Ces boues sont appelées « *boues activées* ».

La dégradation par les boues activées dans des bassins d'aération constitue actuellement le procédé le plus répandu dans le traitement biologique [54].

La figure IV-2 représente un schéma simplifié du principe du procédé à boues activées. Ce schéma pourra connaître plusieurs modifications et donnera lieu à plusieurs variantes technologiques.



D.I. : Décanteur primaire

D.II. : Décanteur secondaire

Figure IV-2 : Schéma simplifié d'un procédé par boues activées [54].

## IV-6-2 Nature des boues activées

Le processus de dégradation biologique repose sur l'activité d'un ensemble d'organismes vivants assemblés sous forme de bioflocs et maintenus en suspension par la turbulence du milieu. Leur concentration est très élevée [46] :

- ✓ De l'ordre de  $10^{11}$  à  $10^{12}$  bactéries/gramme de matières sèches constituant *la microflore*,
- ✓ De l'ordre de  $10^6$  à  $10^8$  bactéries/gramme de matières sèches constituant *la microfaune* (bactéries et animaux microscopiques de taille inférieure au mm).

Les bioflocs apparaissent comme des particules floconneuses de 3 à 5 mm de diamètre apparent, constituées de bactéries, de matières organiques ou minérales inertes, maintenues par une substance mucilagineuse produite lors de l'activité bactérienne [55]. Chaque floc peut être composé de plusieurs espèces telles que [48,56] :

- ✓ Bactéries hétérotrophes anaérobies facultatives,
- ✓ Levures et moisissures lorsqu'il y a déficience en azote,
- ✓ Rotifères et nématodes,
- ✓ Protozoaires et métazoaires,
- ✓ Algues.

Certaines espèces sont gênantes dans la mesure où elles peuvent contrarier la décantation des boues ; ce sont des bactéries filamenteuses dont l'espèce la plus répandue est le « *Sphaerotilus* », qui se développe surtout dans des milieux déséquilibrés en azote et riches en éléments facilement assimilables [50].

## IV-6-3 Conditions de la dégradation biologique

La vitesse de dégradation dépend de plusieurs facteurs tels que [50] :

- ✓ La quantité d'oxygène dissoute nécessaire, qui doit être au minimum de 1 à 2 mg/l,
- ✓ La température ( 20 à 30°C),
- ✓ Le pH ( 6,5 à 7,5 ),
- ✓ Les éléments nutritifs ( carbone, azote, phosphore,...),
- ✓ La masse totale des micro-organismes,
- ✓ Les matières toxiques.

#### IV-6-4 Paramètres affectant la dégradation biologique par boues activées

Les paramètres qui peuvent affecter la dégradation biologique par boues activées, se subdivisent en trois catégories [52] :

Les facteurs physico-chimiques : Température, solubilité, degré de dispersion d'un composé dans un milieu, pH et oxygène dissous,

Les facteurs biologiques : La culture microbienne, âge des boues, temps de séjour, l'adaptation microbienne au milieu, toxicité du composé et les effets des autres substrats,

Les facteurs chimiques : Dimension de la molécule, longueur de la chaîne carbonée, position des groupements de substitution dans la molécule et stéréochimie.

Le taux et le degré de biodégradabilité des substances dans un système de boues activées dépendent des processus physico-chimiques et biologiques [57].

#### IV-6-5 Cinétique d'élimination des composés organiques

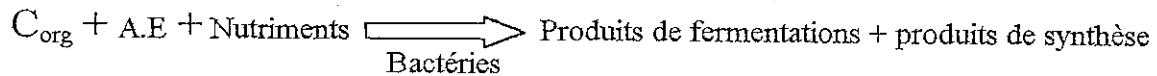
Grau et al (1982) [53], ont montré que le processus global peut être décrit selon les étapes suivantes :

- ✓ Rencontre de la cellule avec le substrat,
- ✓ Transport du substrat au sein de la cellule,
- ✓ Adsorption sur la membrane cellulaire,
- ✓ Prédigestion par des enzymes extra-cellulaires ( en surface ou en solution) qui transforment la matière organique en composés plus simples,
- ✓ Franchissement de la membrane cellulaire (substrat et oxygène en aérobie) ou perméation,
- ✓ Métabolisation du substrat qui se traduit par une succession de réactions d'hydrolyse , d'oxydation, de déshydrogénation, de déamination, de décarboxylation, etc...

Les grosses molécules doivent être préalablement rompues. Nous pouvons alors classer les substrats en trois catégories :

- ✓ Composé unique directement transférable dans la cellule,
- ✓ Mélange de plusieurs composés,
- ✓ Substrats complexes qui ne sont pas directement transférables dans la cellule.

La métabolisation de la matière organique par les micro-organismes peut être donc décrite par l'équation générale suivante [53] :

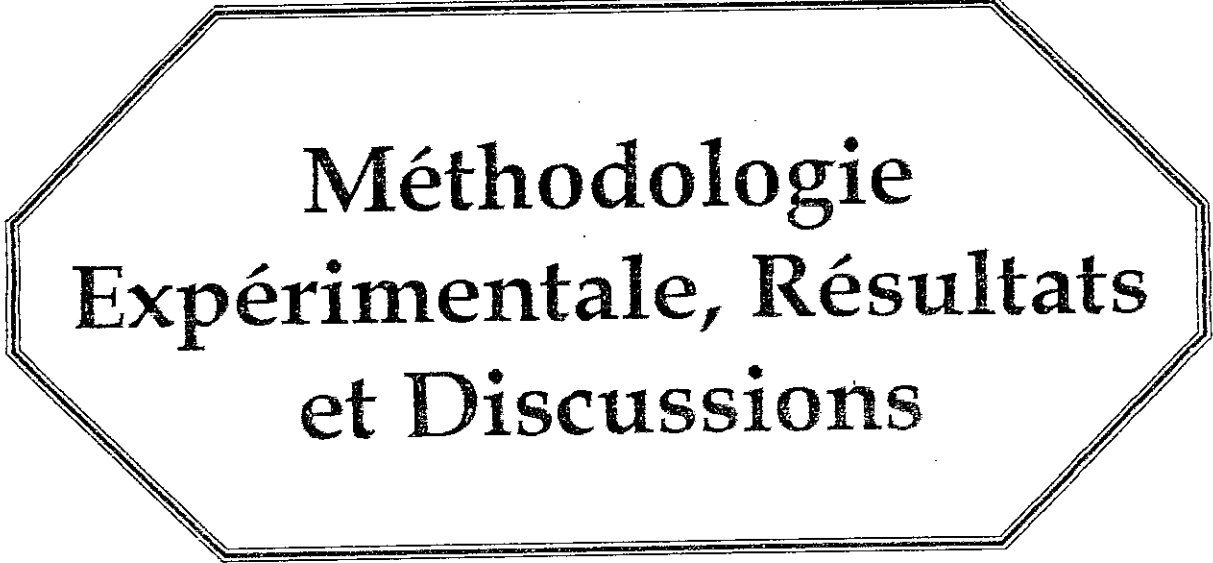


$C_{\text{org}}$  : Carbone organique

A.E : Accepteur d'électrons

Le résultat d'une telle attaque microbienne d'un substrat peut conduire à sa [47] :

- ✓ Transformation,
- ✓ Minéralisation,
- ✓ Polymérisation,
- ✓ Biotransformation.



**Méthodologie  
Expérimentale, Résultats  
et Discussions**

Chapitre V : Caractérisation du carbaryl  
périmé

## V- Caractérisation du carbaryl périmé

### V-1 Introduction

La rareté voire même l'absence des méthodes d'analyses des pesticides périmés, nous ont conduit à nous inspirer des méthodes décrites dans la bibliographie concernant le carbaryl frais, pour établir et mettre au point des méthodes d'analyses pouvant identifier qualitativement et quantitativement les produits de dégradation de la matière active mais aussi la quantité restante de cette matière active dans le carbaryl périmé.

Dans ce chapitre, les méthodes d'analyses expérimentales utilisées sont : la chromatographie en couche mince (C.C.M), la spectroscopie infrarouge (IR), la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (C.G-S.M) et la chromatographie liquide à haute performance (C.L.H.P)

Les analyses qualitatives établies par C.C.M et par C.G-S.M sont surtout appliquées à la séparation et l'identification des produits de dégradation de la matière active.

L'identification par IR nous a permis la comparaison des groupements chimiques du carbaryl frais et ceux du périmé, tout en ciblant les groupements fonctionnels caractérisant chacun des deux composés.

L'analyse quantitative à nécessité une mise au point d'une méthode d'analyse par C.L.H.P.



## V-2 APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE SUR COUCHE MINCE (C.C.M) A LA CARACTERISATION DU CARBARYL PERIME

### V-2-1 But de l'analyse

L'analyse par Chromatographie sur couche mince C.C.M est utilisée dans le but de séparer et d'identifier les différents constituants du carbaryl périmé.

### V-2-2 Matériel et réactifs

- ✓ Une feuille de C.C.M (20 cm x 20 cm) recouverte de 0,2 mm de gel de silice (MACHEREY-NAGEL),
- ✓ De l'iode pulvérisée pour la révélation,
- ✓ Une lampe de lumière UV à 254 nm et 366 nm (DESAGA),
- ✓ Du dichlorométhane analytique (Fluka),
- ✓ De l'acétone analytique (Panrea),
- ✓ Du carbaryl standard à 99% de pureté (Rhône Poulenc)
- ✓ Une micropipette.

### V-2-3 Méthodologie

La séparation par C.C.M des constituants du carbaryl périmé est réalisée sur une fine couche de 0,2 mm de gel de silice formant la phase stationnaire, déposée sur une feuille en plastique rectangulaire (20 cm x 20 cm).

A l'aide d'une micropipette, nous avons déposé quelques microlitres de l'échantillon (carbaryl périmé dans l'acétone à 20%) à environ 1 cm du bord inférieur de la feuille sous forme d'une tache de 1 à 3 mm de diamètre.

La feuille est introduite dans une cuve munie d'un couvercle ( figure VI-1) et au fond de laquelle se trouve la phase mobile servant d'éluant. Le dépôt de l'échantillon doit être effectué au-dessus du niveau de l'éluant.

Par manque de références bibliographiques concernant l'analyse de carbaryl par C.C.M, nous avons essayé plusieurs éluants permettant la migration et une bonne séparation.

Après plusieurs tentatives, nous avons retenu le dichlorométhane.

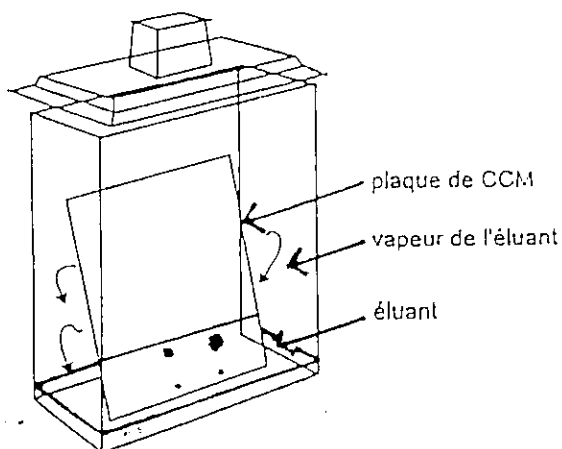


Figure V-1 : Chambre de développement à cuve verticale [59]

Quand le front de solvant a parcouru une distance considérée comme suffisante, nous avons retiré la feuille de C.C.M, repéré la position limite atteinte par la phase mobile puis révélée les constituants séparés par les vapeurs diode et mis en évidence grâce à une lampe de lumière ultraviolette de longueurs d'ondes 254 nm et 366 nm.

Une analyse du carbaryl étalon a permis de déterminer le front de ce dernier.

#### V-2-4 Résultats et discussions

La révélation a permis de distinguer 3 spots représentant 3 constituants, dont les rapports frontaux sont représentés sur la figure V-2 .

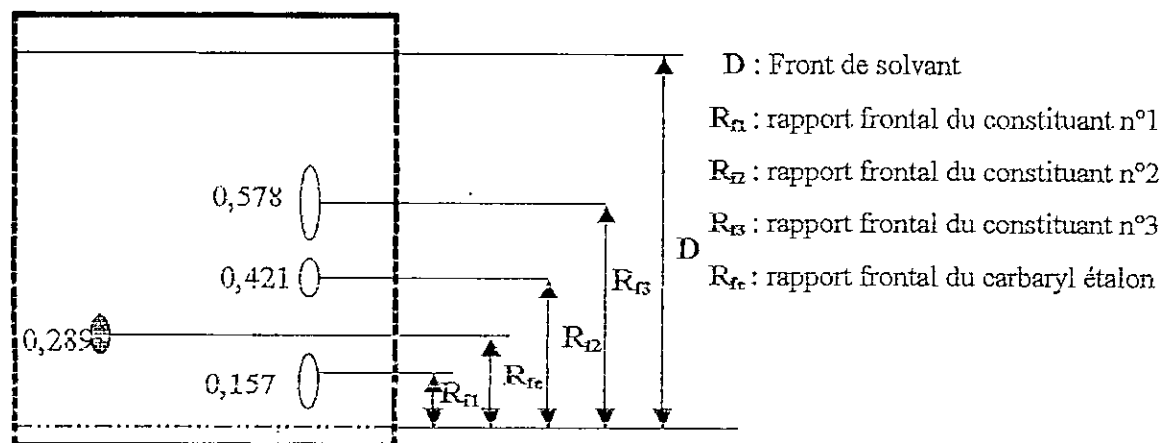


Figure V-2 : Résultats de l'analyse par C.C.M

Nous rappelons que chaque composé est défini par son rapport frontal  $R_f$  (abréviation de « *Retardation Factor* ») qui est un nombre sans dimensions, compris entre 0 et 1, et qui exprime la mobilité du composé séparé, correspondant au rapport entre le déplacement de la tache de substance  $d$  et le déplacement  $D$  du front du solvant [60].

$$R_f = d / D$$

Après la comparaison des rapports frontaux des trois constituants séparés par C.C.M ( $R_{f1} = 0,157$ ,  $R_{f2} = 0,421$ ,  $R_{f3} = 0,578$ ) avec celui de l'étalon ( $R_{fe} = 0,289$ ), nous constatons qu'aucun  $R_f$  ne correspond à celui de ce dernier. Ce qui permet de supposer que le produit périmé ne contient plus de matière active, ou que celle-ci est en très faible quantité.

D'autres méthodes d'analyse pour confirmer ce résultat.

### V-3 APPLICATION DE LA SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE (IR) A LA CARACTÉRISATION DU CARBARYL PÉRIMÉ

#### V-3-1 But de l'analyse

L'Analyse spectroscopique infrarouge IR a été effectuée dans le but d'identifier les groupements fonctionnels du carbaryl périmé et comparer ceux-ci avec ceux du carbaryl étalon.

#### V-3-2 Matériel et réactifs

Cette analyse a nécessité :

- ✓ Des pastilles de KBr pour les composés solides (carbaryl étalon).
- ✓ Des cellules de KBr pour les composés liquides (carbaryl périmé).
- ✓ Un appareil de marque NICOLET 550 série. 2 MAGNA-IR.

#### V-3-3 Méthodologie

La préparation des échantillons de carbaryl étalon et carbaryl périmé pour l'analyse par IR s'est déroulée comme suit :

0,1 mg du carbaryl étalon est pulvérisé et mélangé finement avec une goutte d'huile de paraffine (NUJOL) dans un petit mortier en agathe. La pâte ainsi confectionnée est alors comprimée sous une pression de  $5 \text{ t/cm}^2$  avec une presse manuelle entre deux plaques de KBr. La pastille frittée qui en résulte, d'aspect translucide, correspond à une dispersion de l'échantillon dans une matrice solide et qui sera analysé par la suite.

Pour le produit périmé qui est sous forme liquide, nous avons pris une goutte de carbaryl périmé et nous l'avons placée entre deux pastilles planes de KBr (perméable dans la région de  $4000$  à  $667 \text{ cm}^{-1}$ ) puis analysé.

#### V-3-4 Analyse spectrométrique infrarouge du carbaryl étalon

Le spectre IR du carbaryl étalon est illustré par la figure V-3. L'identification des groupements fonctionnels ainsi que leurs bandes d'absorption correspondantes sont données par la bibliographie [59,61,62]. Ces bandes d'absorption sont représentées dans le tableau V-1.

Le spectre obtenu représente de nombreuses bandes d'absorption qui mettent en évidence les groupements fonctionnels spécifiques du 1-Naphthyl N-méthylcarbamate (carbaryl)

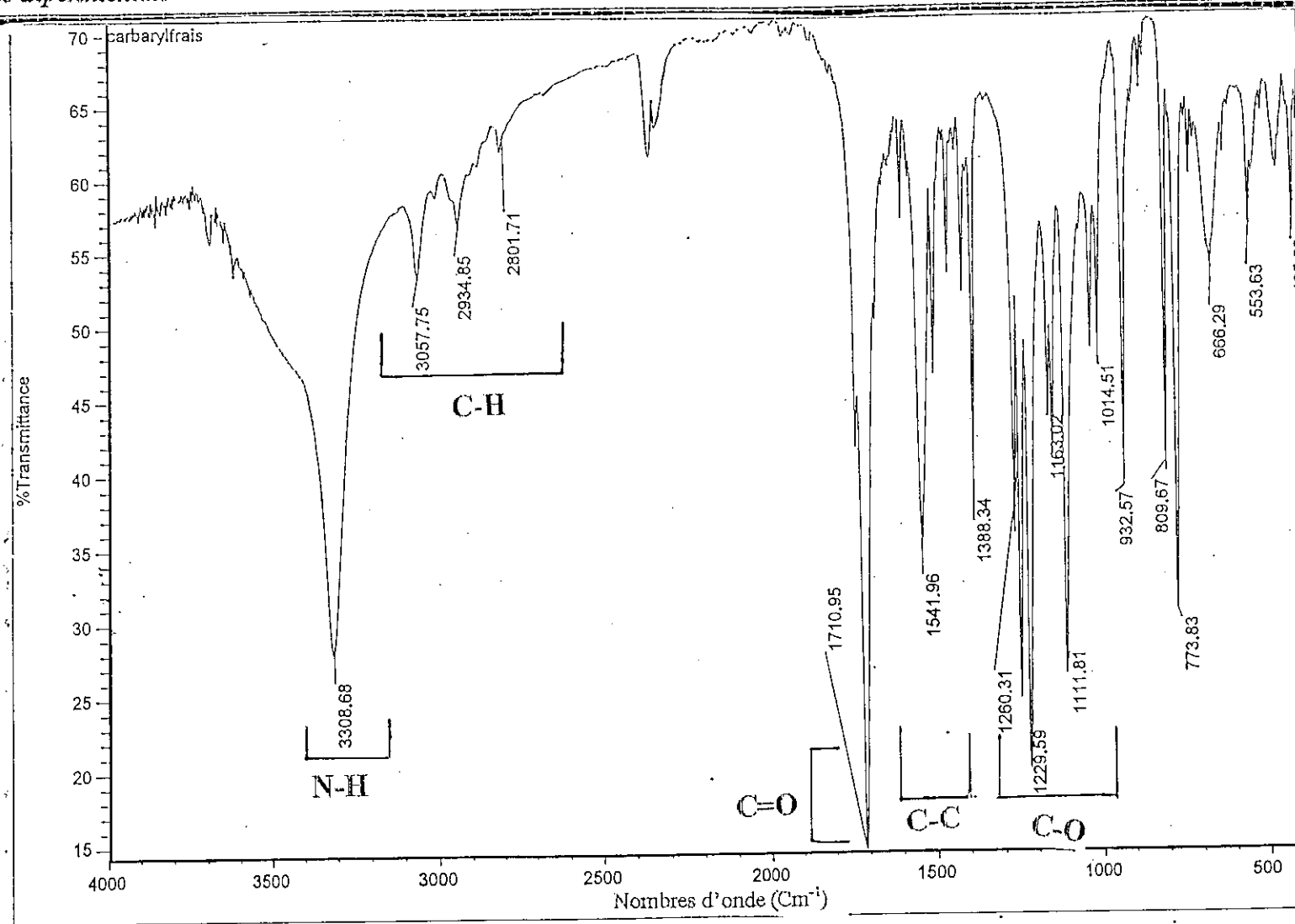


Figure V-3 : Spectre IR du carbaryl étalon

Tableau V-1: Bandes d'absorption du carbaryl étalon

| Groupements             | Nombres d'ondes (Cm <sup>-1</sup> ) |   | Type de vibration  |
|-------------------------|-------------------------------------|---|--|
|                         | Habituels                           | Observés  |  |
| <b>N-H</b>              | 3350 - 3310                         | 3313,80   | Bande unique de vibration d'élongation   |
| <b>C=O</b>              | 1711 - 1700                         | 1710,9  | Vibration d'élongation de C=O  |
| <b>C-C</b>              | 1600 - 1460                         | 1552,20   | 2 Bandes de vibration d'élongation C-C   |
|                         | 1270 - 1224                         | 1270,5  | 3 Bandes de vibration de déformation C-C   |
|                         |                                     | 1260,31   |  |
|                         |                                     | 1224,47   |  |
|                         | 1150 - 1095                         | 1147,65   | 3 Bandes de vibration de valence du squelette aromatique   |
| 1015 - 1005             | 1106,69                             |   |  |
| 670 - 540               | 666,29<br>543,39                    | 3 Bandes de vibration de déformation angulaire hors du plan C-C |  |
| -                       | 768,71                              | Cycle aromatique monosubstitué                                  |  |
| <b>C-O</b>              | 1330-1050                           | 1260,31   | 4 Bandes de vibration d'élongation C-O   |
|                         |                                     | 1229,59   |  |
|                         |                                     | 1163,02   |  |
|                         |                                     | 1111,81   |  |
| <b>C-H</b>              | 3100 - 3000                         | 3052,63   | vibration d'élongation de -C-H du cycle aromatique   |
|                         | 2960 - 2800                         | 2939,97   | 2 Bandes de vibration d'élongation de -CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub>                                       |
|                         |                                     | 2817,07   |  |
|                         | 1470 - 1375                         | 1495,87<br>1383,21  | 2 Bandes de vibration de déformation de la liaison C-H dans les groupements -CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> |
| 1000 - 909<br>815 - 800 | 937,70<br>804,55                    | Vibration de déformation angulaire C-H hors du plan             |  |

V-3-5 Analyse spectrométrique infrarouge du carbaryl périmé

Le spectre IR du carbaryl périmé est illustré par la figure V-2. Les bandes d'absorption du carbaryl périmé sont présentées dans le tableau V-2.

Tableau V-2: Bandes d'absorption du carbaryl périmé

| Groupements | Nombres d'ondes (Cm <sup>-1</sup> ) |  | Type de vibration   |
|-------------|-------------------------------------|--|---|
|             | Habituels                           | Observés   |   |
| <b>O-H</b>  | 3600 - 3200                         | 3436,70  | Vibration d'élongation -O-H (ponts d'hydrogène intermoléculaires)           |
| <b>C-C</b>  | 1650 - 1600                         | 1630   | faible bande de vibration d'élongation C-C                                  |
| <b>C-H</b>  | 2960 - 2850                         | 2955,33  | 3 Bandes de vibration d'élongation -CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> |
|             |                                     | 2924,61  |   |
|             |                                     | 2868,28  |   |
| 1470 - 1430 | 1454,91                             | Vibration de déformation de la liaison C-H dans les groupements -CH, -CH <sub>2</sub> , -CH <sub>3</sub> |   |
| 1390 - 1360 | 1367,85                             | Vibration de déformation symétrique de -CH <sub>3</sub>  |   |

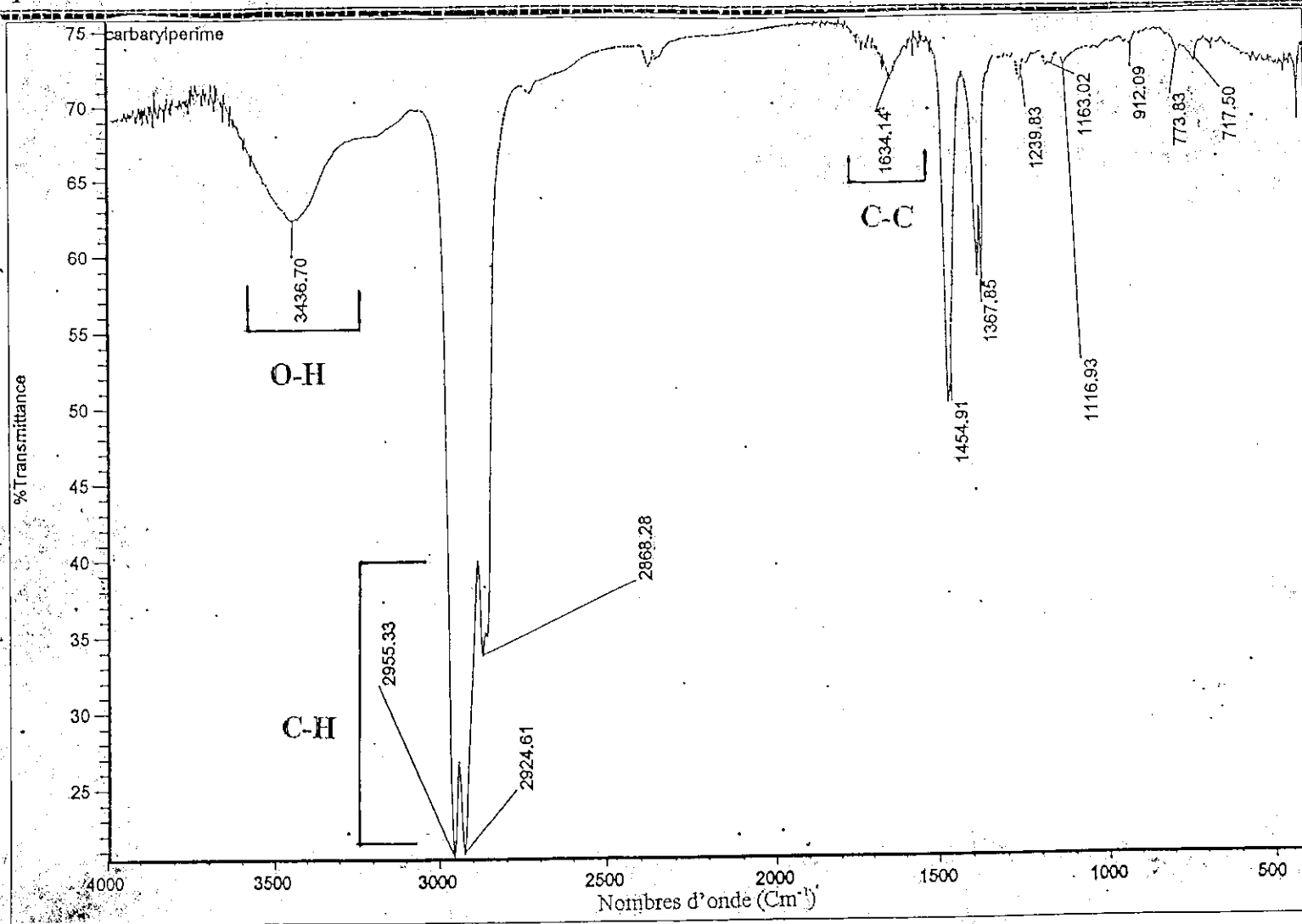


Figure V-4 : Spectre IR du carbaryl périmé

Le spectre obtenu représente 3 bandes de forte intensité dans le domaine allant de 3000 à 2800  $\text{cm}^{-1}$  correspondant au domaine des alcanes (groupements :  $-\text{CH}$  ,  $-\text{CH}_2$  ,  $-\text{CH}_3$ ), ainsi que l'apparition d'une faible bande en « bosse » aux environs de 3436  $\text{cm}^{-1}$  typique de la liaison O-H (alcool) confirmée par l'apparition d'une bande de faible intensité aux environs de 1630  $\text{cm}^{-1}$  de la liaison C=C.

L'absence de fortes bandes d'absorption entre 900-600  $\text{cm}^{-1}$  peut être assimilée à une présence d'une structure non aromatique [12]

### V-3-6 Conclusion

L'identification par spectrométrie infrarouge tire son avantage, du fait que, de nombreux groupements fonctionnels de molécules organiques présentent des vibrations caractéristiques, qui correspondent aux bandes d'absorption dans des régions définies du spectre IR. Ces vibrations moléculaires sont localisées et identifiées grâce aux tableaux des groupements fonctionnels et leurs bandes d'absorption correspondantes dans le spectre IR tiré des bibliographies [59,61,62].

Grâce à cette caractéristique nous avons pu comparer les spectres IR du carbaryl frais et celui du périmé et nous avons constaté que les deux composés ne présentaient aucune similitude vis-à-vis de leurs groupements fonctionnels. Ceci nous permet de supposer que le carbaryl périmé a perdu ses fonctions caractéristiques, à savoir, les groupements essentiels, N-H, C-O et C=C.

Nous avons constaté également l'apparition des groupements O-H et C-H .

Cependant, cette méthode ne permet qu'une identification qualitative et approximative des groupements fonctionnels caractérisant chaque composé. Aussi, une étude plus poussée s'avère nécessaire.

Cette méthode permet d'identifier les différents constituants de chaque composé.



## V-4 APPLICATION DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE COUPLEE A LA SPECTROMETRIE DE MASSE (C.G-S.M) A LA CARACTERISATION DU CARBARYL PERIME

### V-4-1 But de l'analyse

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse a été effectuée dans le but d'identifier les différents constituants du carbaryl périmé en s'inspirant des travaux réalisés par E.PRAMAURO et al, (1997) [56] sur l'identification des composés de dégradation du carbaryl par photolyse.

### V-4-2 Matériel

L'appareillage utilisé pour effectuer cette analyse comporte :

- ✓ Un chromatographe en phase gazeuse : GC-17A SHIMADZU équipé d'une colonne capillaire de marque HP1 (50 m de longueur et 0,25 mm de diamètre interne) remplie de méthylphenylsiloxane (MPS) comme phase stationnaire. Le gaz vecteur est l'hélium N60 (Air liquide),
- ✓ Un spectromètre de masse de marque QP-5000 SHIMADZU.

### V-4-3 Conditions opératoires

#### A- Colonne et réglage de la température

Dans un premier temps, nous avons respecté les conditions décrites dans la référence bibliographique [56] à savoir :

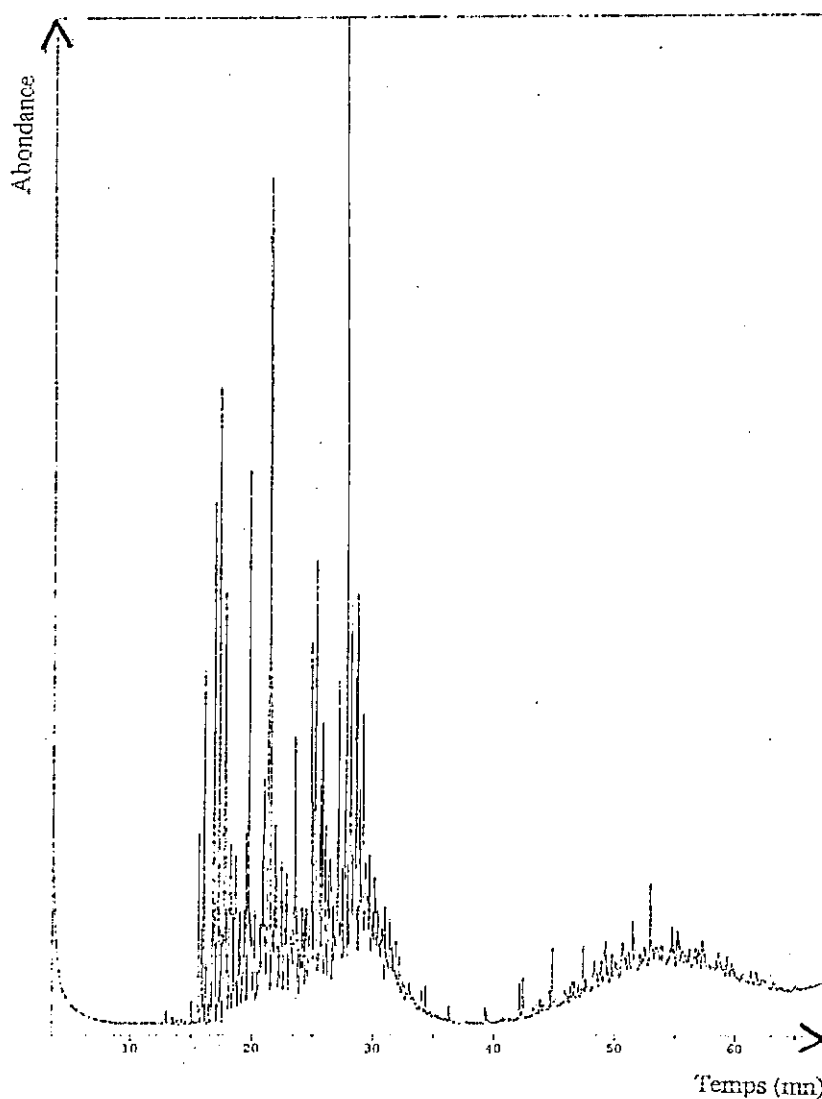
- ✓ Une colonne de 30 m de longueur et 0,25 mm de diamètre interne imprégnée d'une phase: le MPS.
- ✓ Le réglage des températures est le suivant :
  - ✓ Température du détecteur : 220°C
  - ✓ Température de l'injecteur : 300°C.
  - ✓ Température de la colonne : programmée en isotherme jusqu'à 40°C, et en programmation de température de 40 à 300°C avec une vitesse de chauffage de 12°C/min.

### C- Préparation des échantillons

Le pesticide périmé a subi plusieurs filtrations successives sur papier filtre Whatman et sur membrane d'acétate de cellulose afin d'éliminer toutes traces de matières en suspension qui risqueraient de colmater la colonne. Le carbaryl périmé filtré est ensuite dilué dans du dichlorométhane analytique de marque Fluka, avec une concentration de 1mg/l. Les injections sont de 1 $\mu$ l à l'aide d'une microseringue Hamilton de 5  $\mu$ l.

#### V-4-4 Chromatogrammes obtenus

L'appareil C.G-S.M est relié à un ordinateur qui donne, grâce à un logiciel CLASS-5000, le chromatogramme obtenu ainsi que les spectres de masse correspondant à chaque constituant.

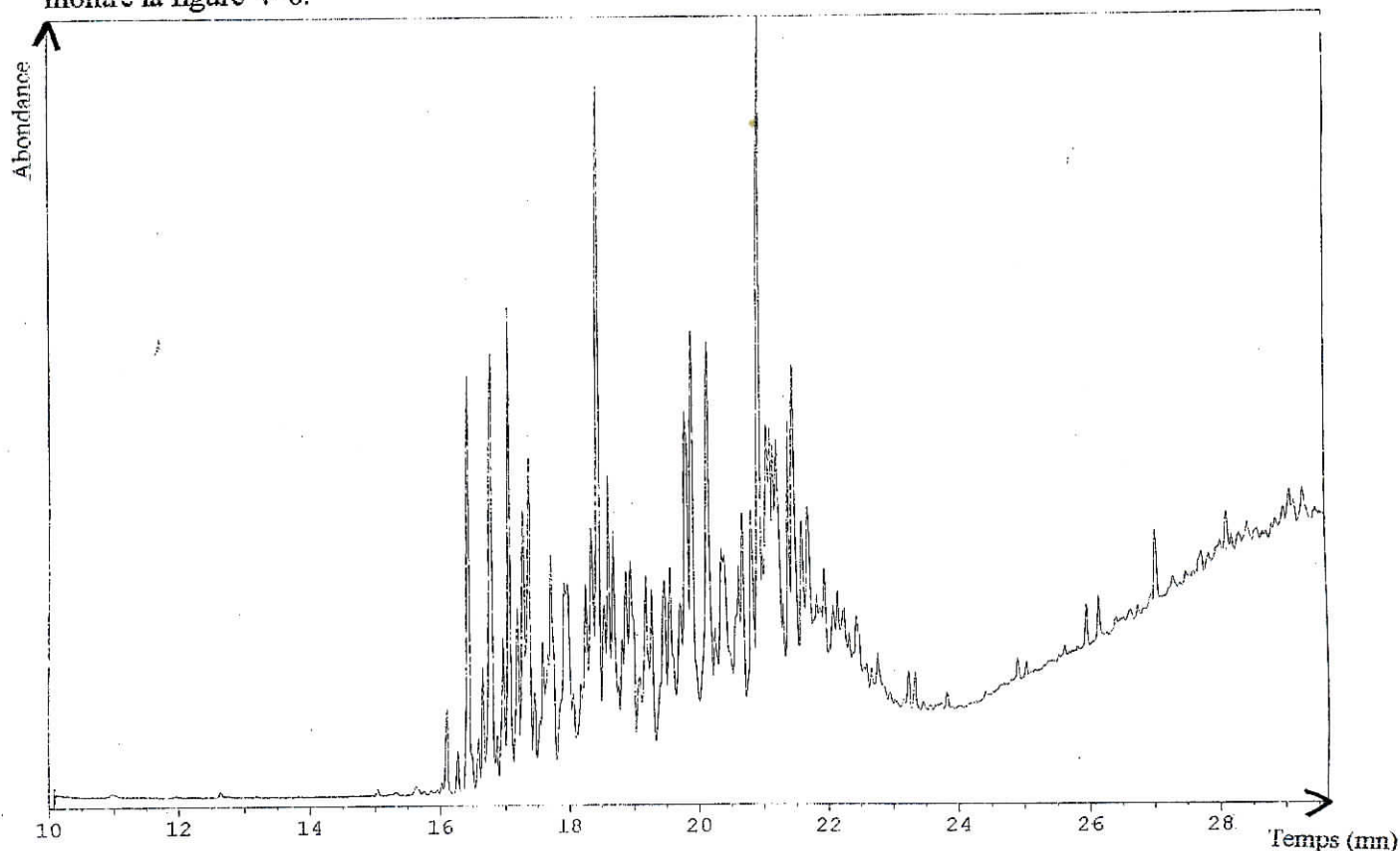


**Figure V-5:** Chromatogramme du carbaryl périmé par C.G-S.M ( $T_d$ : 220°C,  $T_i$ : 300°C,  $T_c$ : en isotherme jusqu'à 40°C, de 40 - 300°C à une vitesse de chauffage de 12°C/min jusqu'à 300°C.

Colonne : 30m de L. et 0.25 mm de  $d_L$ .  $V_i$ : 1 $\mu$ l. Cc : 1 mg/L.)

Comme le montre la figure V-5 la résolution est mauvaise.

Pour remédier à cela, nous avons utilisé une colonne plus longue, de 50 m de longueur et 0,25 mm de diamètre interne, et diminué la vitesse de chauffage progressivement à 6°C/min et enfin à 2°C/min. Ceci nous a permis d'obtenir des pics séparés et mieux résolus comme le montre la figure V-6.



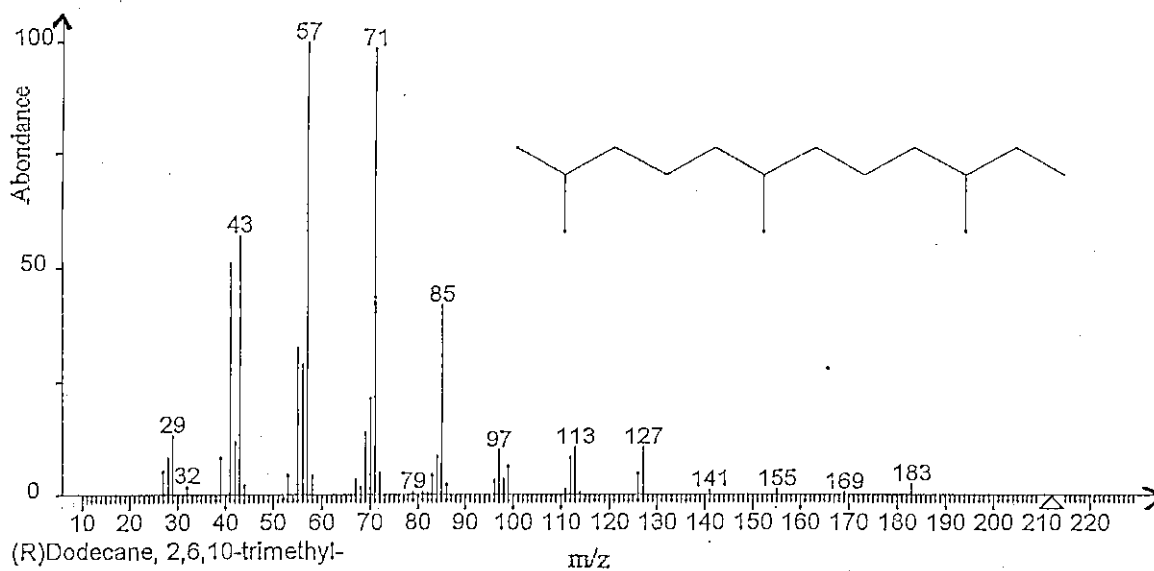
**Figure V-6:** Chromatogramme du carbaryl périmé par C.G-S.M ( $T_d$ : 220°C,  $T_1$ : 300°C,  $T_c$ : en isotherme jusqu'à 40°C, de 40 - 300°C à une vitesse de chauffage de 2°C/min jusqu'à 300°C. Colonne : 50m de L. et 0.25 mm de  $d_i$ .  $V_1$ : 1µl. Cc : 1 mg/L.)

#### V-4-5 Résultats et interprétation

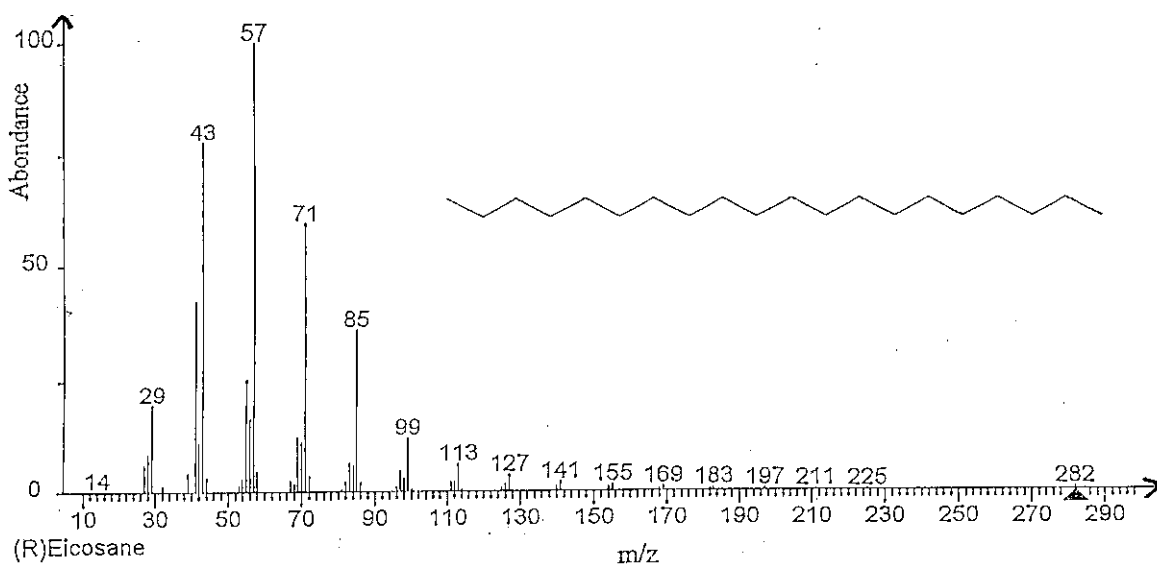
La lecture de ce chromatogramme a permis l'identification de 53 constituants dont 52 sont des composés hydrocarbonés à longues chaînes linéaires tels que :  $C_{11}H_{24}$ ,  $C_{14}H_{30}$ ,  $C_{21}H_{44}$ ,...

Les spectres de masse des trois pics majoritaires à savoir : le 2,6,10-triméthyl dodécane à  $t_r= 17,192$  min, l'eicosane à  $t_r= 18,433$  min et le 2,6,10,15- tétraméthyl héptadécane à  $t_r= 20,80$  min sont représentés respectivement sur les figures V-7, V-8 et V-9.

Le 53<sup>ème</sup> composé est le 1-Naphthol à  $t_r= 22,903$  min représenté sur la figure V-10.



**Figure V-7:** Spectre de masse du 2,6,10 triméthyl dodécane



**Figure V-8:** Spectre de masse de l'eicosane

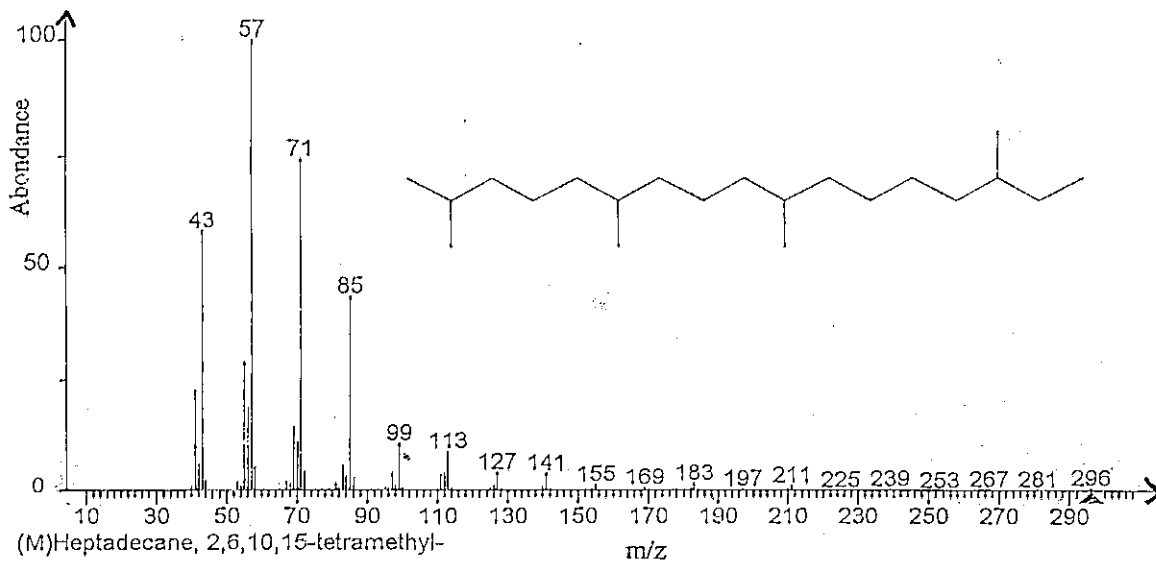


Figure V-9 : Spectre de masse du 2,6,10,15 tétraméthyl héptadécane

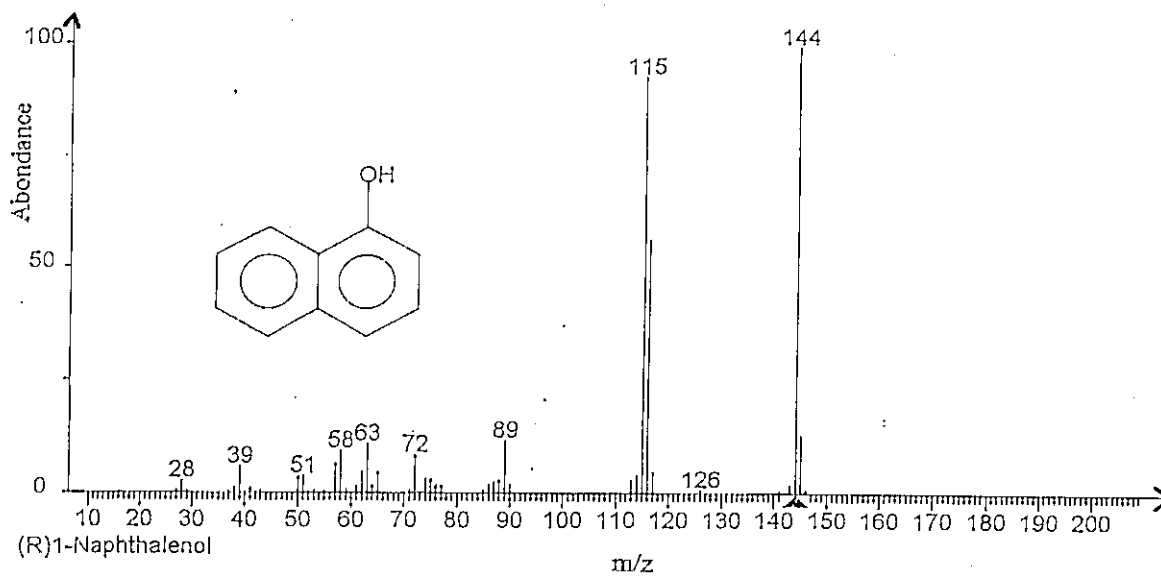


Figure V-10 : Spectre de masse du 1-Naphthol

#### V-4-6 Conclusion

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse couplé à la spectrométrie de masse nous a permis de confirmer l'état du carbaryl périmé et cela par l'identification de ses différents constituants.

Effectivement, la CG-SM a révélé la nature essentiellement paraffinique du carbaryl périmé et la présence d'un seul composé aromatique : 1-Naphthol qui est considéré comme le principal produit de dégradation du carbaryl (1Naphthyl-N-méthylcarbamate). Cependant, cette méthode ne permet pas la quantification des constituants détectés ni l'identification des composés en trace. Des analyses quantitatives doivent être effectuées pour doser la matière active (carbaryl) qui n'a été identifiée ni par la C.C.M, ni par l'IR, ni par la CG-SM.

Pour cela, nous nous sommes proposés d'effectuer des analyses par C.L.H.P afin de quantifier la matière active restante ainsi que certains produits issus de la dégradation du carbaryl.

## V-5 MISE AU POINT D'UNE METHODE D'ANALYSE DU CARBARYL PERIME PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE A HAUTE PERFORMANCE (C.L.H.P)

### V-5-1 But de l'analyse

La rareté des références bibliographiques concernant l'analyse et le dosage des pesticides péréimés nous a contraint à mettre au point une méthode d'analyse qui tienne compte du matériel et des réactifs dont nous disposions.

### V-5-2 Spectres Ultraviolet (UV) du carbaryl étalon

Le spectre UV-Visible du carbaryl étalon représentant l'absorption en fonction de la longueur d'onde permet de déterminer la longueur d'onde pour laquelle nous avons un maximum d'absorption qui sera retenu pour la détection. Pour cela, nous avons préparé des solutions de 1 mg/L du carbaryl étalon dans différents solvants : méthanol (Fluka), hexane (Fluka), dichlorométhane (Fluka) et acétonitrile (Merck). Les spectres UV obtenus sont représentés dans les figures V-11, V-12, V-13 et V-14.

Le spectrophotomètre UV/Visible utilisé de marque UNICAM.

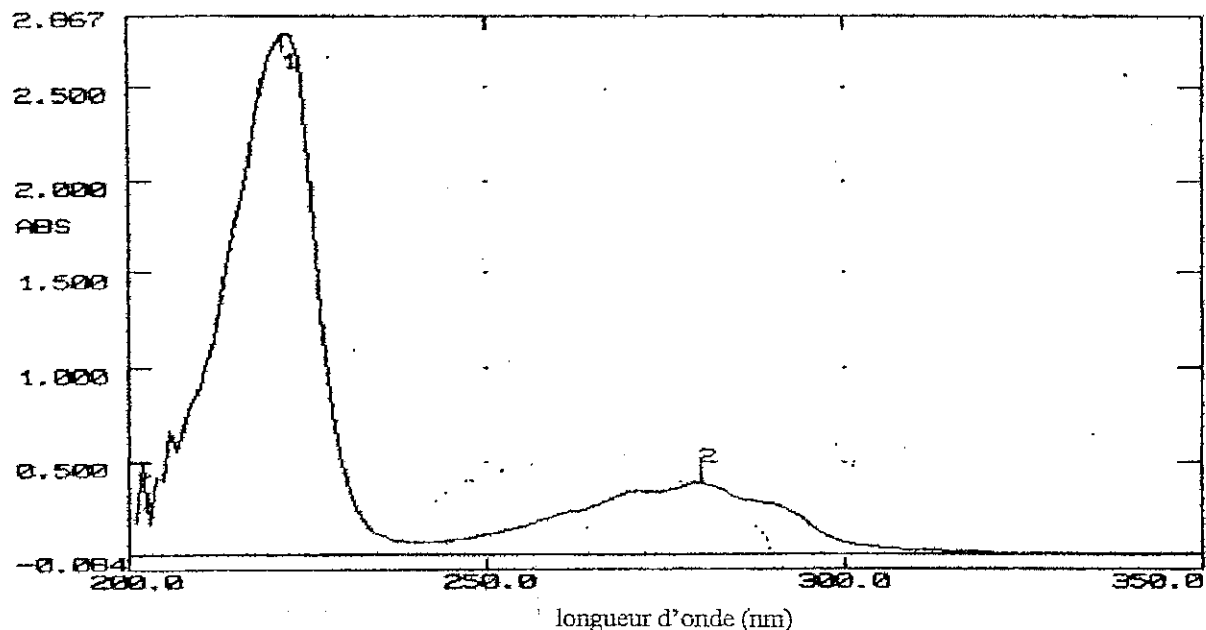


Figure V-11: Spectre UV du carbaryl étalon dans le méthanol (1 mg/L)

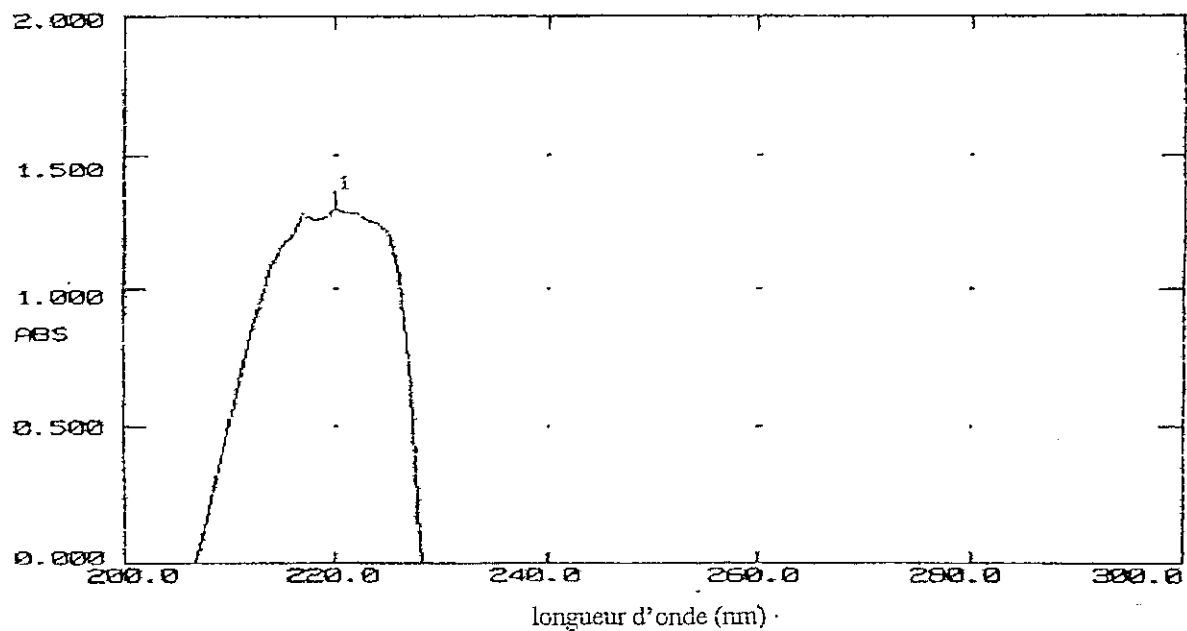


Figure V-12: Spectre UV du carbaryl étalon dans l'hexane (1 mg/L)

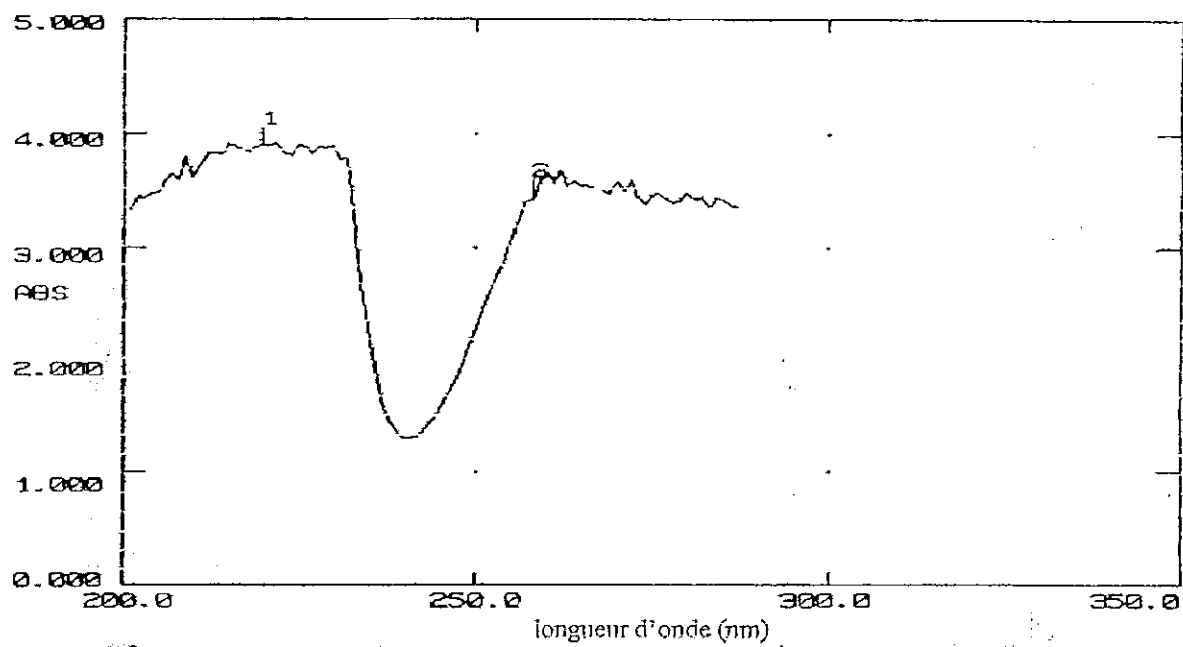
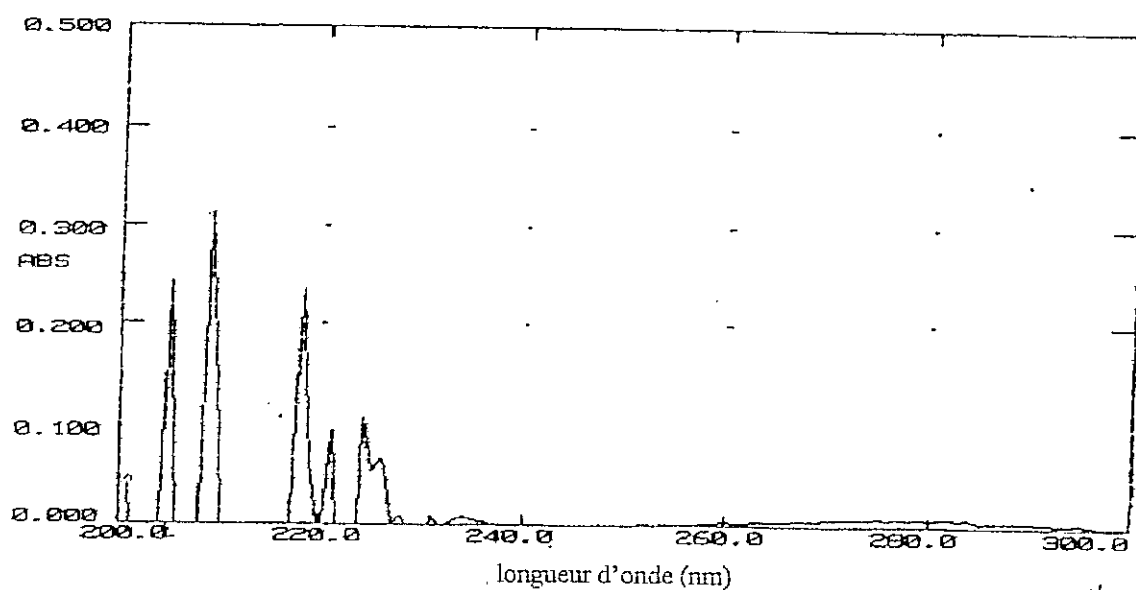


Figure V-13: Spectre UV du carbaryl étalon dans l'acétonitrile (1mg/L)





**Figure V-14:** Spectre UV du carbaryl étalon dans le dichlorométhane (1 mg/L)

Les longueurs d'onde correspondantes aux maxima d'absorption sont représentées dans le tableau V-3 .

**Tableau V-3 :** Longueurs d'onde correspondant aux maxima d'absorption du carbaryl étalon dans différents solvants

| Solvants       | méthanol | hexane | acétonitrile | dichlorométhane |
|----------------|----------|--------|--------------|-----------------|
| $\lambda$ (nm) | 222      | 220    | 222          | 209             |

### V-5-3 ANALYSE DU CARBARYL PAR C.L.H.P

#### V-5-3-1 Matériels et réactifs

Pour effectuer cette analyse, nous avons utilisé :

- ✓ Un chromatographe de marque JASCO composé de :
- ✓ Une pompe JASCO PU-980.
- ✓ Un dégazeur JASCO LG-980-50.
- ✓ Un détecteur spectrophotométrique UV/Visible JASCO UV-970.
- ✓ Un injecteur JASCO avec une boucle d'injection de 20  $\mu\text{L}$ .
- ✓ Une colonne pour C.L.H.P : RP-C<sub>18</sub>Waters de 25 cm de longueur et de 0.46 cm de diamètre interne.
- ✓ Un intégrateur-calculateur JASCO IT-807.
- ✓ Une microsiringue en verre Hamilton de 50  $\mu\text{L}$
- ✓ Des solvants pour C.L.H.P : méthanol (Chromanorm) et acétonitrile (Merck).
- ✓ Des solvants analytiques : hexane (Fluka), dichlorométhane (Fluka) et méthanol (Fluka).
- ✓ Du carbaryl standard à 99% de pureté (Rhône Poulenc) et du carbaryl périmé.
- ✓ Du papier filtre Whatman et des membranes d'acétate de cellulose de 0,45  $\mu\text{m}$  (Millipore).

#### V-5-3-2 Recherche des conditions opératoires

##### A- Choix de la phase mobile

D'après les références bibliographiques, la composition de la phase mobile est différente selon que l'on dose le carbaryl ou ses produits de dégradation. Pour le dosage des résidus de carbaryl dans les jus de fruits, la phase mobile est un mélange méthanol-eau-acétonitrile (45-40-15) V/V [57]. Pour le dosage des produits de dégradation du carbaryl en présence de  $\text{TiO}_2$  [48] la phase mobile est constituée d'acétonitrile-eau (40-60) V/V.

Après avoir testé ces deux phases mobiles, notre choix s'est porté sur le mélange acétonitrile-eau (40-60) V/V car les pics sont mieux séparés.

En effet, un bon pic qui présente de bonnes caractéristiques chromatographiques implique [63] :

- ✓ Une allure Gaussienne,
- ✓ Une bonne résolution,
- ✓ Une hauteur de pic significative,
- ✓ Un temps de rétention convenable.

### B- Choix du débit de la phase mobile

La faible concentration du carbaryl (matière active) dans le pesticide périmé nous a amené à utiliser des concentrations élevées afin d'avoir une hauteur de pic significative et quantifiable. Nous avons constaté qu'avec des faibles débits (0,8 – 0,9 ml/min), les bruits de fonds obtenus sont constamment en augmentation du fait de la contamination de la colonne ; ce qui nécessitait un nettoyage de la colonne avant chaque injection. Par contre avec de grands débits (2ml/min), les chromatogrammes obtenus sont entassés et mal séparés.

Nous avons donc fixé le débit à 1ml/min.

### C- Choix des solvants organiques

Le produit périmé a subi plusieurs filtrations sur papier filtre Whatman et puis sur membrane d'acétate de cellulose 0,45  $\mu\text{m}$  Millipore afin d'éliminer toutes matières en suspension.

Une fois le pesticide filtré, il est dilué dans un solvant. Le choix du solvant est une opération délicate, car nous devons choisir un solvant parmi ceux disponibles, dans lequel le carbaryl périmé et l'étalon sont solubles.

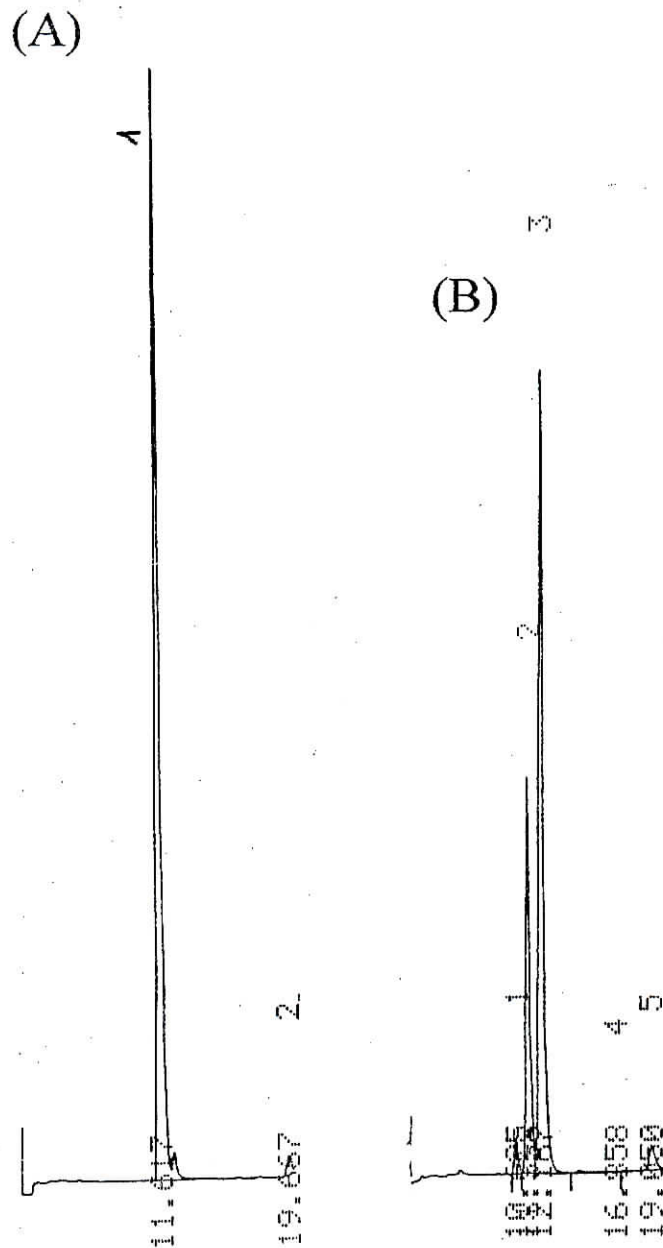
Néanmoins, nous avons constaté que le pesticide périmé se solubilise nettement mieux dans les solvants apolaires tel que l'héxane que dans les solvants polaires tels que le méthanol et l'acétonitrile et inversement pour le carbaryl étalon.

Bien que, l'étalon et le carbaryl périmé soient parfaitement solubles dans le dichlorométhane, les essais obtenus avec ce solvant ne sont pas concluants car celui-ci absorbe dans l'UV et son pic est confondu avec celui du soluté.

Aussi notre choix s'est porté sur ces quatre solvants pour la suite de notre travail.

V-5-3-3 Résultats

Les chromatogrammes obtenus sont présentés dans les figures V-15, V-16 et V-17.



**Figure V-15** : Les chromatogrammes (A) du carbaryl étalon et (B) du carbaryl périmé dans le méthanol

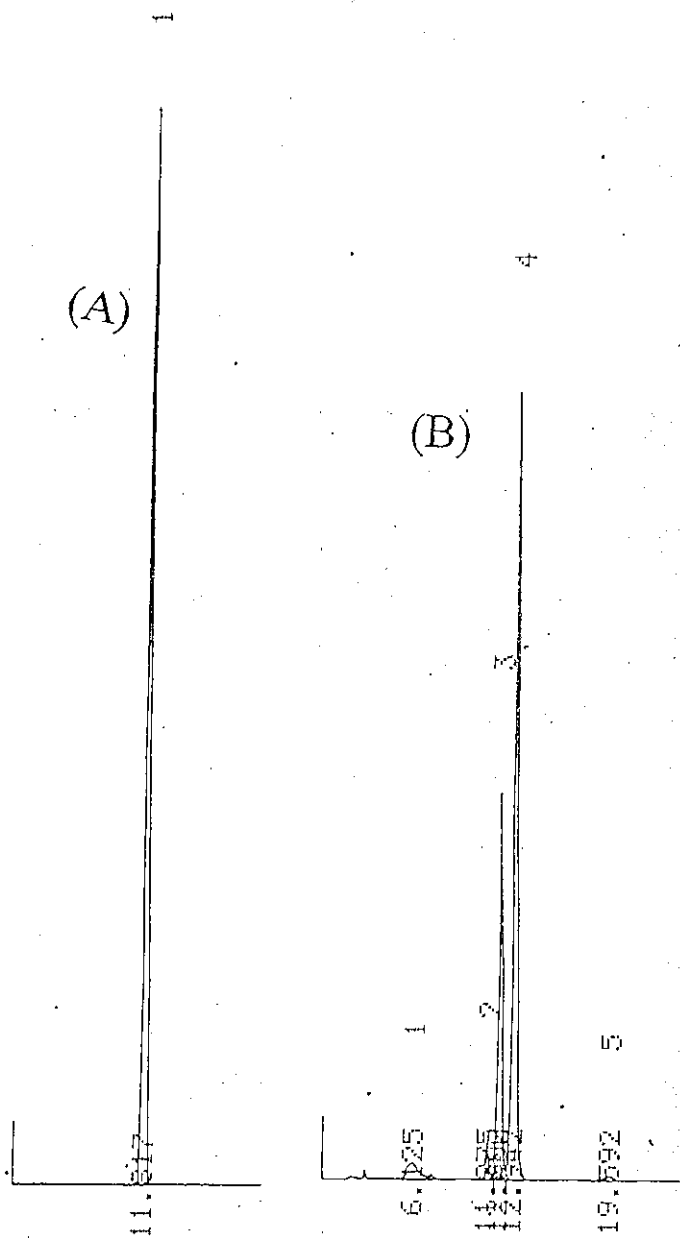


Figure V-16 : Les chromatogrammes (A) du carbaryl étalon et (B) du carbaryl périmé dans l'hexane

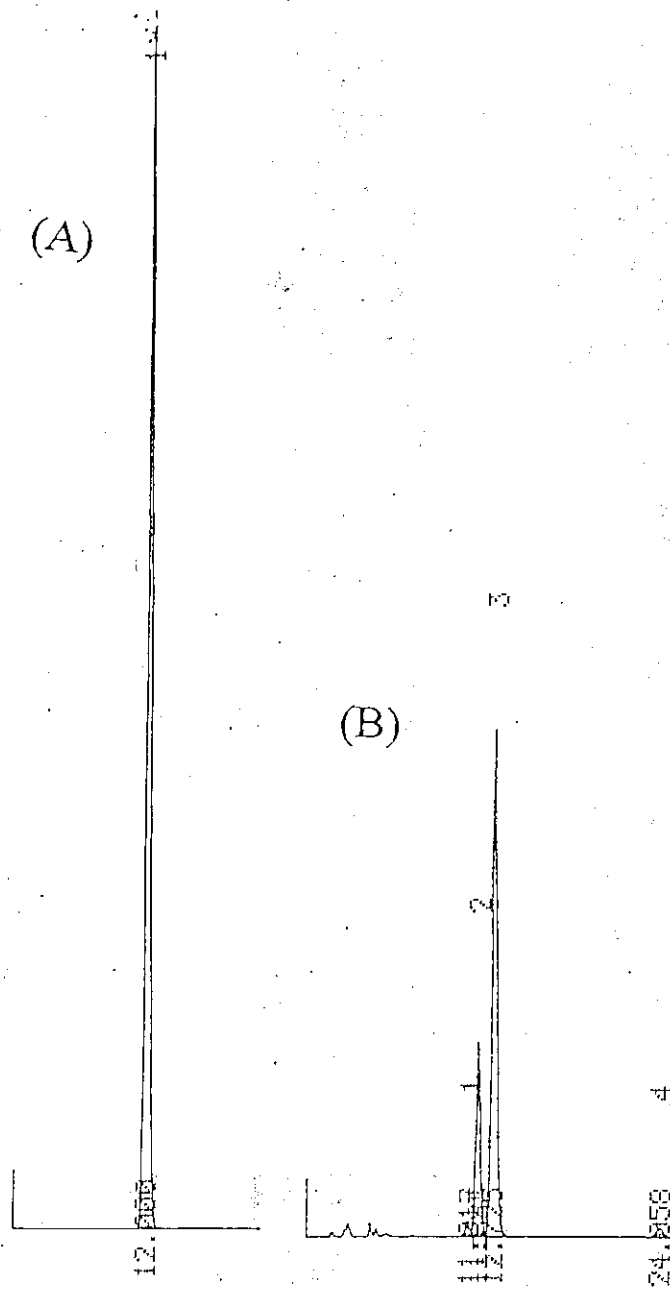
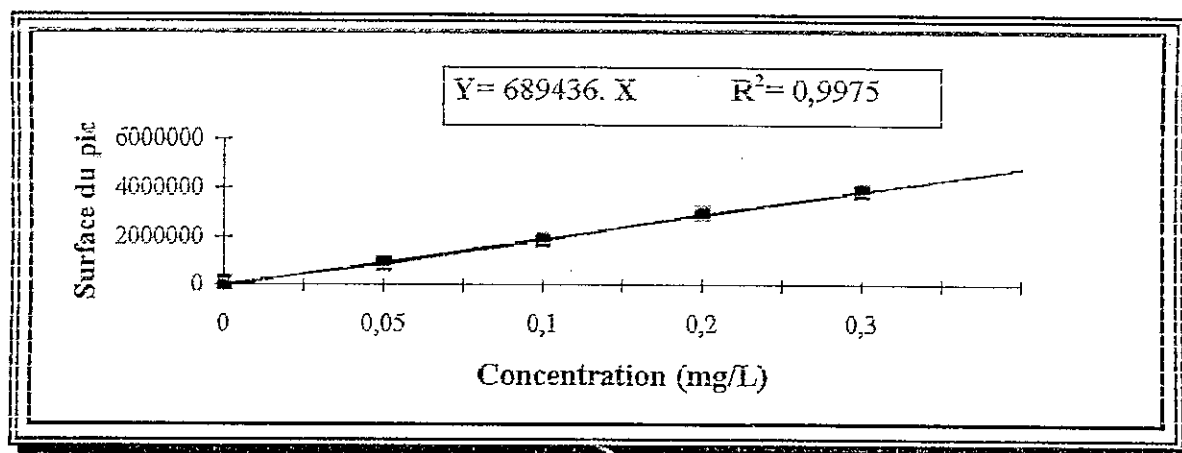


Figure V-17 : Les chromatogrammes (A) du carbaryl étalon et (B) du carbaryl périmé dans l'acétonitrile

### V-5-4 DOSAGE DE LA MATIÈRE ACTIVE RESTANTE DANS LE CARBARYL PÉRIMÉ

#### V-5-4-1 Courbe d'étalonnage

Pour quantifier la matière active contenue dans le pesticide périmé, nous avons établi une courbe d'étalonnage du carbaryl étalon dans le méthanol. Pour cela, nous avons préparé quatre (4) solutions de concentrations respectives de 0,05 ; 0,1 ; 0,2 et 0,3 mg/L et nous avons effectué des injections de 20  $\mu$ L. les résultats obtenus sont donnés sur la figure V-18.



**Figure V-18:** Courbe d'étalonnage du carbaryl étalon dans le méthanol

D'après cette figure, nous constatons que dans le domaine de concentration choisi, la courbe d'étalonnage présente une bonne linéarité.

#### V-5-4-2 Discussions

En nous basant sur la courbe d'étalonnage et sur le chromatogramme obtenu, nous avons calculé une concentration de 0,11 mg/L de matière active dans une solution à 1g/L de carbaryl périmé dans le méthanol. Comme le carbaryl périmé dont nous disposons est supposé contenir 500 g/L de matière active, nous obtenons un pourcentage de dégradation de 99,98%.

Nous déduisons donc que pratiquement toute la matière active s'est dégradée en se transformant en d'autres composés que nous essayerons d'identifier.

## V-5-5 IDENTIFICATION ET DOSAGE DES PRODUITS DE DÉGRADATION DU CARBARYL PÉRIMÉ

### V-5-5-1 But de l'analyse

Le but est l'identification et le dosage des produits de dégradation du carbaryl périmé par C.L.H.P. pour cela nous nous sommes inspiré des références bibliographiques [48,56]. D'après E.PRAMAURO et al (1997), les produits de dégradation du carbaryl se subdivisent en deux groupes :

- ☞ Composés hydrophiles ( polyhydroxybenzène)
- ☞ Composés hydrophobes ( polyhydroxynaphthoquinone)

### V-5-5-2 Dosage des composés hydrophiles

Les composés hydrophiles constitués de polyhydroxybenzène :

- ✓ 1,2-dihydroxybenzène
- ✓ 1,3-dihydroxybenzène
- ✓ 1,4-dihydroxybenzène
- ✓ 1,2,3-trihydroxybenzène

Selon l'étude présentée dans la bibliographie [48], les polyhydroxybenzène sont les produits finaux de la dégradation du carbaryl par photolyse.

### A- Matériel et réactifs

Nous avons utilisé le même matériel que pour l'analyse du carbaryl avec les standards : 1,2-dihydroxybenzène et 1,4-dihydroxybenzène à 95% de pureté chimique de marque Reachim.

### B- Conditions opératoires

- ✓ Eluant : méthanol.
- ✓ Phase mobile : acétonitrile-eau (30-70) V/V tamponnée à pH=3.
- ✓ Débit de la phase mobile : 1 ml/min.
- ✓ Longueur d'onde : 222 nm.



Nous avons modifié le pourcentage de la phase mobile en acétonitrile-eau (30-70) V/V ajusté avec une solution tampon acide jusqu'à  $\text{pH}=3$  afin d'avoir une meilleure séparation des différents chromatogrammes obtenus.

### C- Résultats et discussions

Le chromatogramme d'une solution de 75g/L de carbaryl périmé dans le méthanol est donné par la figure V-19.

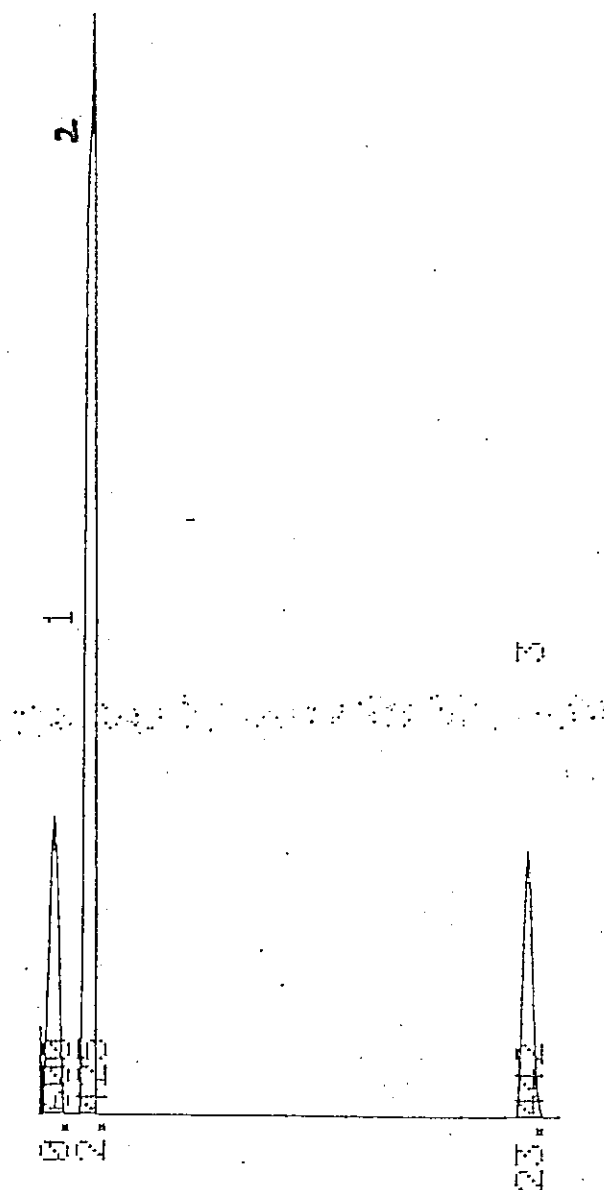


Figure V-19: Chromatogramme du carbaryl périmé à 75 g/L dans le méthanol

Nous n'avons pas pu comparer ce chromatogramme avec ceux des standards, car ces derniers comportaient beaucoup d'impuretés.

Toutefois, nous nous sommes référés à l'étude présentée dans la bibliographie [48], et dans les mêmes conditions opératoires, les temps de rétention correspondants aux différents polyhydroxybenzène sont représentés dans le tableau V-4 [48].

**Tableau V-4** : Les polyhydroxybenzène et leurs temps de rétention [48].

| Polyhydroxybenzène      | $t_r$ (min) |
|-------------------------|-------------|
| 1,2-dihydroxybenzène    | 2,6         |
| 1,3-dihydroxybenzène    | 2,1         |
| 1,4-dihydroxybenzène    | 1,8         |
| 1,2,3-trihydroxybenzène | 1,6         |

D'après le chromatogramme représenté dans la figure VI-19, nous pouvons supposer que la présence du 1,2-dihydroxybenzène correspondant à un  $t_r$  de 2,42 minutes et qui est sensiblement égal à celui représenté dans le tableau VI-4. Toutefois, la présence de ce composé dans le carbaryl périmé est sous forme de traces.

#### V-5-5-3 Dosage des composés hydrophobes

Les composés hydrophobes constitués de polyhydroxynaphthalènes, sont des composés aromatiques issus généralement de la transformation du naphthalène et considérés comme composés intermédiaires lors de la dégradation du carbaryl en polyhydroxybenzène.

Ces composés sont :

- ✓ 1-Naphthol
- ✓ 1,4-naphthoquinone
- ✓ 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone
- ✓ 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone
- ✓ 1,3-indandione (rarement présent)

### V-5-5-3-1 Dosage du 1-Naphthol

Nous avons suspecté la présence du 1-Naphthol (1-naphthalenol,  $\alpha$ -naphthalenol) en premier lieu, par la couleur du carbaryl périmé en marron violacé qui correspond à la couleur du 1-Naphthol, par l'analyse spectroscopique infrarouge du carbaryl périmé par la présence de la fonction O-H aux environs de  $3436\text{ cm}^{-1}$  et finalement confirmé par C.G.S.M.

Le 1-Naphthol est considéré comme le principal produit de dégradation du carbaryl [47].

Pour cela, nous avons procédé à deux méthodes de dosage.

#### A- *Dosage du 1-Naphthol par C.C.M*

##### A-1 Matériels et réactifs

- ✓ Plaque de C.C.M (10 cm x 20 cm) recouvert de 0,25 mm de gel de silice (MERCK) formant la phase stationnaire.
- ✓ Iode pulvérisé pour la révélation.
- ✓ Lampe de lumière UV à 254 nm et 366 nm (DESAGA).
- ✓ Dichlorométhane analytique (Fluka).
- ✓ Isopropanol analytique (Panreac).
- ✓ 1-Naphthol standard à 99% de pureté (MERCK).

##### A-2 Mode opératoire

Nous avons suivi le même mode opératoire que celui présenté dans l'analyse du carbaryl par C.C.M.

##### A-3 Résultats et discussions

La confirmation de la présence du 1-Naphthol dans le pesticide périmé par C.C.M a été établie par la similitude du  $R_f$  du 1-Naphthol standard avec un des spots du carbaryl périmé qui correspond à un  $R_f = 0,321$ .

#### B- *Dosage du 1-Naphthol par C.L.H.P*

##### B-1 Matériels et conditions opératoires

Nous avons travaillé avec le même matériel et pratiquement dans les mêmes conditions opératoires que pour le dosage du carbaryl, seulement, comme le 1-Naphthol est insoluble dans le méthanol nous avons travaillé avec l'isopropanol analytique de marque Panreac et du 1-Naphthol standard à 99% de pureté (MERCK).

## B-3 Résultat

Le chromatogramme obtenu est présenté dans la figure V-20.

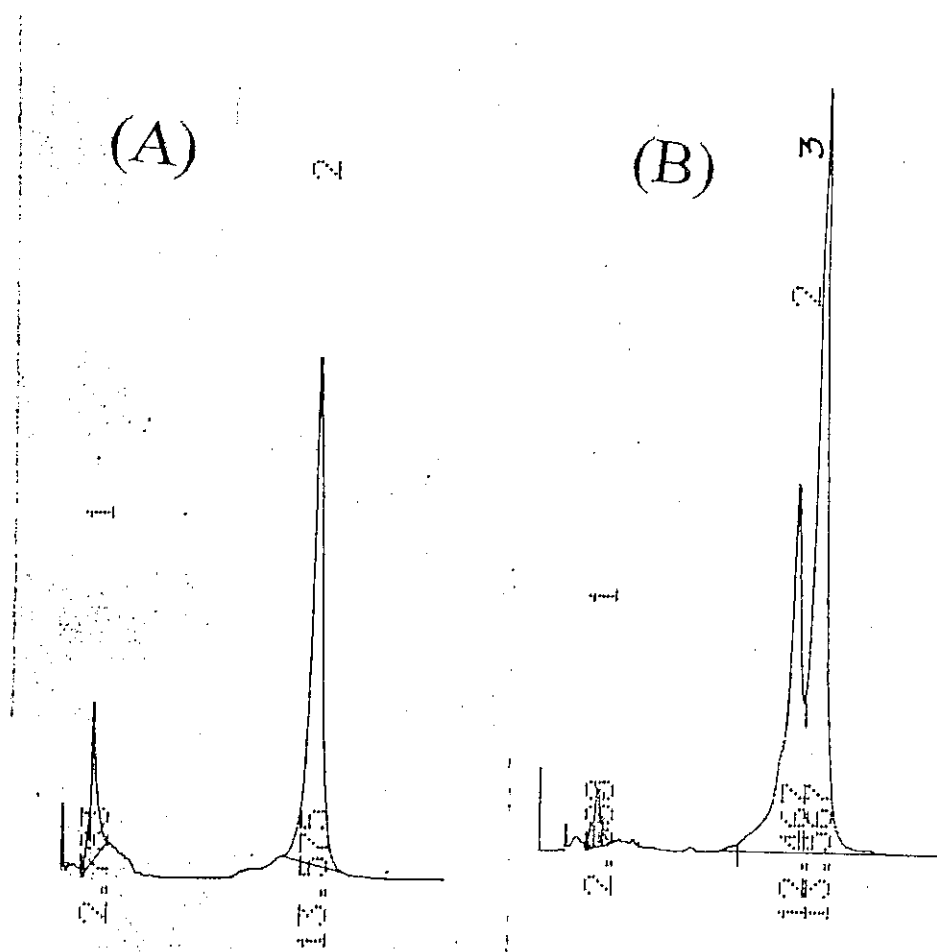
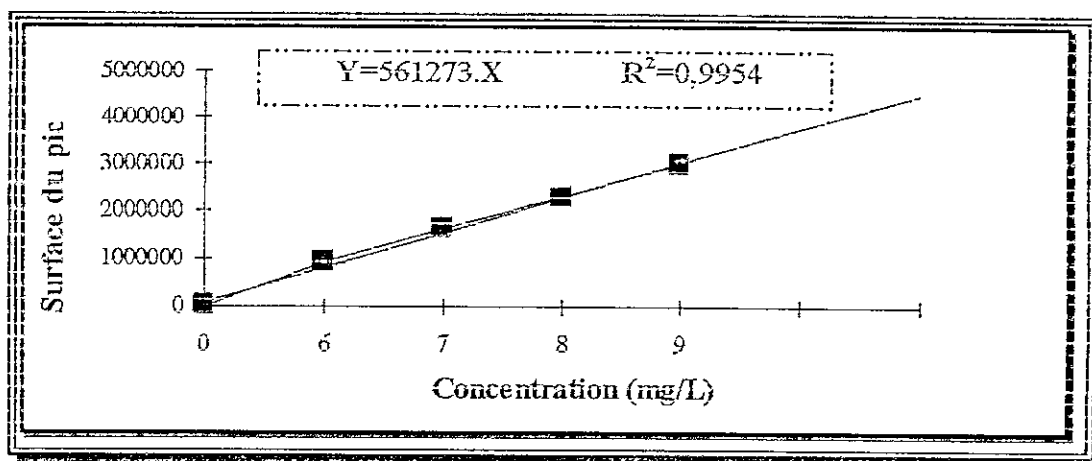


Figure V-20: Les chromatogrammes (A) du 1-Naphthol étalon et (B) du carbaryl péréimé dans l'isopropanol

## B-4 Courbe d'étalonnage

Pour réaliser la courbe d'étalonnage du 1-Naphthol dans l'isopropanol, nous avons choisi une plage de travail allant de 6,0 à 9,0 mg/L. Des solutions étalons de concentrations respectives : 6,0 ; 7,0 ; 8,0 et 9,0 mg/L sont préparées dans l'isopropanol. Nous avons injecté 20  $\mu$ L de chaque solution par ordre croissant afin d'éviter toute contamination. Et pour chaque solution, l'injection est répétée trois fois. La courbe d'étalonnage est présentée dans la figure V-21.



**Figure V-21 :** Courbe d'étalonnage du 1-Naphthol étalon dans l'isopropanol

### B-5 Discussions

En nous basant sur la courbe d'étalonnage et le chromatogramme obtenu, nous avons quantifié une concentration de **0,33 mg/L** de 1-Naphthol dans le carbaryl périmé.

### V-5-6 Conclusion

Le manque d'étalons standards nous a contraints à limiter notre recherche au principal produit de dégradation qui est le 1-Naphthol. Celui-ci est présent avec une concentration de **0,33 mg/L** dans le carbaryl périmé. Quant au 1,2-dihydroxybenzene que nous n'avons pas pu identifier. Ceci nous laisse supposer que la majorité de la matière active s'est transformée en composés paraffiniques identifiés auparavant par la CG-SM.

Chapitre VI : Essais de biodégradation  
du carbaryl périmé sur  
boues activées

## VI -1-INTRODUCTION

L'étude faite sur la caractérisation du carbaryl périmé en utilisant des méthodes chromatographiques et spectrales, nous a informées sur la nature de ce produit périmé.

Effectivement, nous avons constaté que la matière active qui constituait initialement 50% de ce produit s'est transformée en composés paraffiniques.

Parmi les techniques de dégradation des composés paraffiniques, nous citons la biodégradation. Le principe de cette technique est d'exploiter le pouvoir d'auto-épuration naturelle de certains micro-organismes qui peuvent utiliser les hydrocarbures comme source de carbone. La grande partie de ces micro-organismes sont des bactéries mais certains champignons peuvent en faire autant. La biodégradation des hydrocarbures met en jeu des processus d'oxydation qui aboutissent à la formation d'hydrocarbures légers à faible poids moléculaire, du CO<sub>2</sub>, du H<sub>2</sub>O et de la biomasse.

Le mécanisme de biodégradation se résume à :

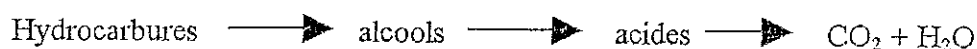


Tableau VI -1 : Produits dérivés de la dégradation des hydrocarbures obtenus par croissance de divers organismes [65]

| Substrats       | Espèces                         | Produits           |
|-----------------|---------------------------------|--------------------|
| n-alcanes       | Corynbactérium hydrocarboclatus | Acide L-glutamique |
| n-alcanes       | Mycobactérium smegmatis         | Caroténoïdes       |
| Naphtalène      | Pseudomonas aëroginosa          | Acide salicylique  |
| 1,2-propanédiol | Arthrobacter oxidans            | Acide lactique     |
| Toluène         | Pseudomonas multivorans         | Pyrolnitrine       |

Préférentiellement, la dégradation des composés hydrocarbonés s'effectue sur les composés à faible poids moléculaire.

## VI -2 BUT DES ESSAIS

Notre étude a pour but, la possibilité d'une biodégradation aérobie du carbaryl périmé, par le procédé des boues activées et ceci dans l'intérêt d'utiliser les constituants du carbaryl périmé comme substrat carboné pour la flore bactérienne aérobie acclimatée à la nature des composés à biodégrader.

Pour cela, nous avons procédé à deux types d'essais de biodégradation :

- ☞ En continu,
- ☞ En semi-continu (en batch).

## VI -3 PROVENANCE DES BOUES ET ADAPTATION DES MICRO-ORGANISMES

Les boues activées utilisées dans notre étude proviennent de la station d'épuration de Boumerdes. Elles ont subi au niveau du laboratoire de traitements des eaux usées une aération et une agitation durant sept (7) jours pendant lesquels elles sont alimentées quotidiennement avec :

- ✓ 2 g/L de carbaryl périmé,
- ✓ 0,1 g/L d'azote ammoniacal sous forme de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,
- ✓ 0,1 g/L d'orthophosphate sous forme de  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,
- ✓ Des oligo-éléments ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , ...) qui sont fournis par l'eau du robinet.

Dans cette étape, le développement de la population bactérienne spécifique à la nature du composé à biodégrader utilise comme source de carbone les constituants du carbaryl périmé d'où le développement d'une biomasse acclimatée à la nature du composé à biodégrader.



VI -4 LA BIODEGRADATION DU CARBARYL PERIME PAR LE PROCEDE DES BOUES ACTIVEES EN CONTINU

VI-4-1 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons adopté est schématisé dans la figure VI-1

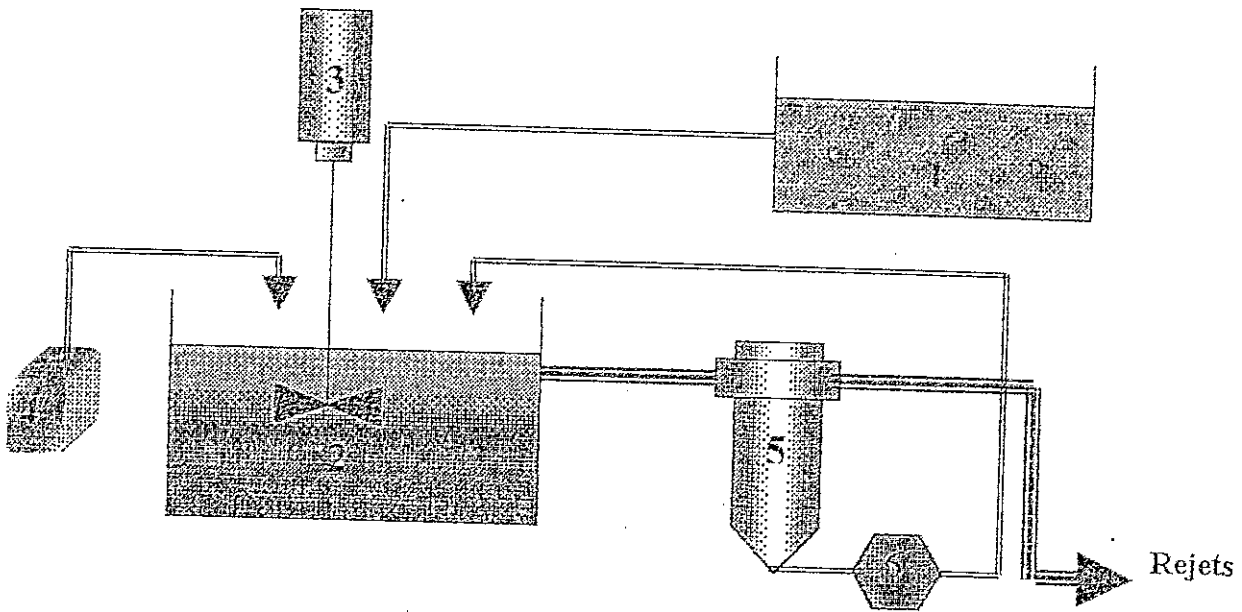


Figure VI -1 : Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est constitué de :

- ✓ 1 : Un bassin d'alimentation contenant le milieu I
- ✓ 2 : Un bassin d'aération contenant le milieu II
- ✓ 3 : Un agitateur mécanique de marque KARL KOLB
- ✓ 4 : Une pompe d'aération de marque HOLLYEVER
- ✓ 5 : Un décanteur
- ✓ 6 : Une pompe péristaltique de marque DESAGA.

## V -4-2 Composition des milieux de culture des boues activées

### VI -4-2-1 Le milieu de culture I

L'eau d'alimentation est composée d'une eau de robinet dopée en carbaryl périmé, orthophosphate et azote ammoniacal comme suit :

- ✓ 200 mg/L de carbaryl périmé,
- ✓ 5 mg/L d'orthophosphate,
- ✓ 1 mg/L d'azote ammoniacal.

### VI -4-2-2 Le milieu de culture II

Le milieu II est composé de bactéries spécifiques, acclimatées et adaptées à la nature des constituants du carbaryl périmé et alimenté par le milieu I.

### VI -4-3 Description des essais de biodégradation en continu

L'eau à épurer est mise en contact avec la masse bactérienne dans le bassin d'aération et l'alimentation se fait en continu.

Le prélèvement se fait au niveau du clarificateur (décanteur) dans lequel s'effectue la séparation de l'eau épurée et de la culture bactérienne qui est recirculée grâce à une pompe péristaltique vers le bassin d'aération afin de maintenir dans ce dernier, la concentration de micro-organismes nécessaire pour assurer le niveau d'épuration recherché.

Le bassin d'aération est muni d'un dispositif de brassage afin d'assurer au milieu le contact entre cellules bactériennes et nourriture et d'éviter les dépôts et la sédimentation des micro-organismes, favorisant ainsi la diffusion de l'oxygène qui est fourni par diffuseur d'air nécessaire pour les micro-organismes épurateurs et sur lequel repose l'épuration dans ces bassins d'aération.

### VI -4-3 Constatations

Le dispositif ainsi conçu, a été rapidement abandonné pour les raisons suivantes :

- ✓ Le caractère paraffinique du carbaryl périmé n'a pas permis une bonne miscibilité de ce dernier avec l'eau du robinet, d'où une faible distribution et dispersion de la pollution,
- ✓ Flottation du carbaryl périmé dans le bac d'alimentation,
- ✓ Faible contact bactéries-carbaryl périmé ; ce qui nécessite un temps de séjour plus long,
- ✓ Faible quantité de la masse microbienne sédimentée dans le décanteur ce qui nécessite un très faible débit de recirculation des boues vers le bassin d'aération.

Pour toutes ces raisons, l'étude d'une possibilité de biodégradation du carbaryl périmé par boues activées en continu n'a pu être établie.

## VI -5 LA BIODEGRADATION DU CARBARYL PERIME PAR LE PROCEDE DES BOUES ACTIVEES EN SEMI-CONTINU

### VI -5-1 Le dispositif expérimental

Le dispositif expérimental que nous avons utilisé dans cette étude est schématisé dans la figure VI -2. Il est constitué de :

- ✓ 1 : une série de trois bacs contenant le milieu de culture III
- ✓ 2 : trois agitateurs mécaniques
- ✓ 3 : deux pompes d'aération comportant chacune deux sorties d'air

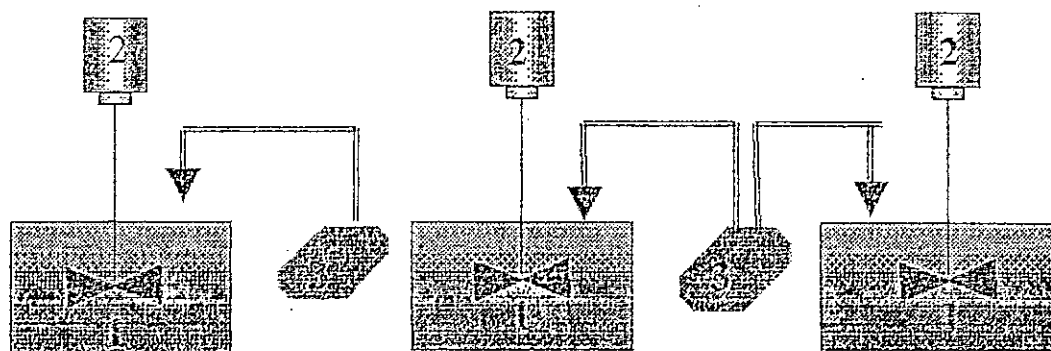


Figure VI -2: Le dispositif expérimental

### VI-5-2 Le milieu de culture III

Le milieu de culture III est constitué d'une liqueur mixte comportant des micro-organismes sélectionnés à la nature du produit périmé avec l'eau du robinet contenant du carbaryl périmé.

Pour ces essais, nous avons choisi trois concentrations croissantes en carbaryl périmé comme l'indique le tableau VI -2 .

Tableau VI -2 : Les concentrations de carbaryl périmé choisies les essais de biodégradation

| Numéro de bacs                          | B <sub>1</sub> | B <sub>2</sub> | B <sub>3</sub> |
|---|----------------|----------------|----------------|
| Concentration en carbaryl périmé (mg/L) | 200            | 500            | 800            |

L'eau du robinet est dopée aussi en azote ammoniacal comme source d'azote et en orthophosphate comme source d'énergie, selon la règle:  $DBO_5/N/P : 100/5/1$  [40], pour chaque bac.

### VI -5-3 Description des essais de biodégradation sur boues activées en semi-continu

Le système fonctionne en semi-continu, c'est à dire que les boues activées sont alimentées en une seule fois toutes les 24 heures sauf les vendredis.

Dans ce système dit «infiniment mélangé» [40], la charge polluante, la biomasse et l'apport en oxygène sont répartis d'une manière homogène dans le bassin et offre l'avantage d'un bon contact micro-organismes- matières organiques.

Un volume de un litre (1 litre) de surnageant est prélevé après l'arrêt de l'aération et un certain temps de sédimentation des boues de chaque bac, afin de permettre la réalimentation des micro-organismes et afin d'effectuer certaines analyses ( DCO,  $DBO_5$ , MES, pH et T).

Après chaque prélèvement, les pompes d'aération et les agitateurs sont remis en marche pour la poursuite des essais.

## VI -6 METHODES D'ANALYSE ET MATERIEL UTILISES

Les analyses qui ont été effectuées afin de suivre la biodégradation, sont les suivants :

- ✓ La demande chimique en oxygène DCO
- ✓ La demande biochimique en oxygène DBO
- ✓ Les matières en suspension MES
- ✓ pH et température T.

### VI -6-1 Détermination de la demande chimique en oxygène DCO

La demande chimique en oxygène représente la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation des matières organiques et minérales par le bichromate de potassium en milieu sulfurique et à chaud et en présence de sulfate d'argent comme catalyseur. La DCO a été déterminée selon la norme AFNOR T91/K [66].

## VI -6-2 Détermination de la demande biochimique en oxygène DBO

La détermination de la demande biochimique en oxygène représente la quantité d'oxygène nécessaire pour la bio-oxydation de matières organiques dites biodégradables en un laps de temps de cinq jours (5 jours). Il s'agit d'une méthode d'évaluation de la fraction biodégradable des composés organiques, donc plus restrictive que les méthodes basées sur l'oxydation chimique et catalytique de toutes les matières organiques et biodégradables [40].

Dans notre travail, la  $DBO_5$  a été effectuée selon la méthode de BOD trak de la HACH company. L'appareil utilisé enregistre la dépression due à la consommation de l'oxygène du milieu (remplacée en permanence par l'oxygène en provenance du volume d'air situé au-dessus de l'échantillon) par les micro-organismes dépollueurs. Cette dépression est lue en unité de  $DBO_5$  ( $mg O_2/L$ )

## VI -6-3 Détermination des matières en suspension MES

Les matières en suspension ont été déterminées par la méthode de centrifugation à 4500 trs/min. pendant un laps de temps de 20 minutes [66]. Le culot recueilli est séché à l'étuve à 105 °C puis pesé. Elle est donnée par la relation :

$$MES = \frac{P_2 - P_1}{V}$$

$P_1$  : poids de la capsule vide en mg/L

$P_2$  : poids de la capsule pleine après dessiccation à 105°C en mg/L

V : volume de l'échantillon en litre

## VI -7 RESULTATS ET INTERPRETATION

Afin de suivre l'évolution de la biodégradation du carbaryl périné pour les trois concentrations choisies (200 mg/L, 500 mg/L et 800 mg/L), nous avons étudié l'évolution de la DCO, la DBO<sub>5</sub>, les MES, le pH et la T pour chaque concentration pendant un laps de temps de 11 jours. Les prélèvements se font toutes les 24 heures pour les trois bacs en même temps.

### VI -7-1 Evolution de la demande chimique en oxygène (DCO)

L'évolution de la DCO au cours du temps pour les trois concentrations choisies en carbaryl périné est représentée sur la figure VI-3.

D'après la figure VII-3 nous constatons que le taux de biodégradation des hydrocarbures devient plus faible avec l'augmentation de la concentration en substrat. Cela est dû à la surface de contact réduite entre la molécule et les micro-organismes. Ce résultat est conforme aux travaux de TISCHLER et GRAU [40] portant sur l'étude de l'influence de la concentration initiale en substrat dans le cas des cultures discontinues. TISCHLER et GRAU ont montré mathématiquement que la constante cinétique de biodégradation est inversement proportionnelle à la concentration initiale du substrat (carbaryl périné).

Par ailleurs, nous avons observé une diminution progressive de la demande chimique en oxygène pour les deux concentrations de 200 et de 500 mg/L au cours du temps, ce qui indique un abatement lent de la concentration en hydrocarbures par les micro-organismes.

Selon TISCHLER et ECKENFELDER [40], un milieu multi-substrat (qui est notre cas) et en présence d'une biomasse adaptée, tous les composés sont éliminés simultanément selon une cinétique d'ordre 0, jus-qu'à atteindre de très faibles concentrations. Ceci est schématisé sur la figure VI -4.

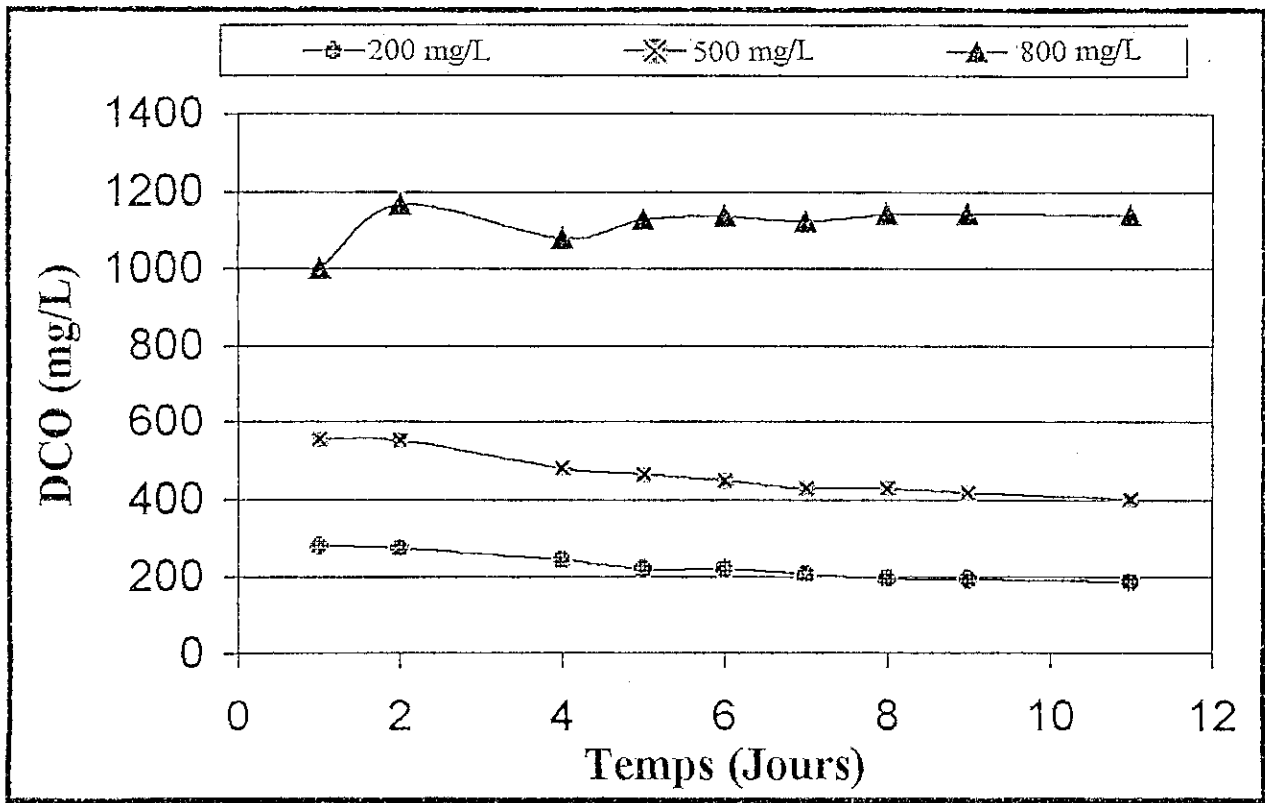


Figure VI-3 : Evolution de la DCO au cours du temps

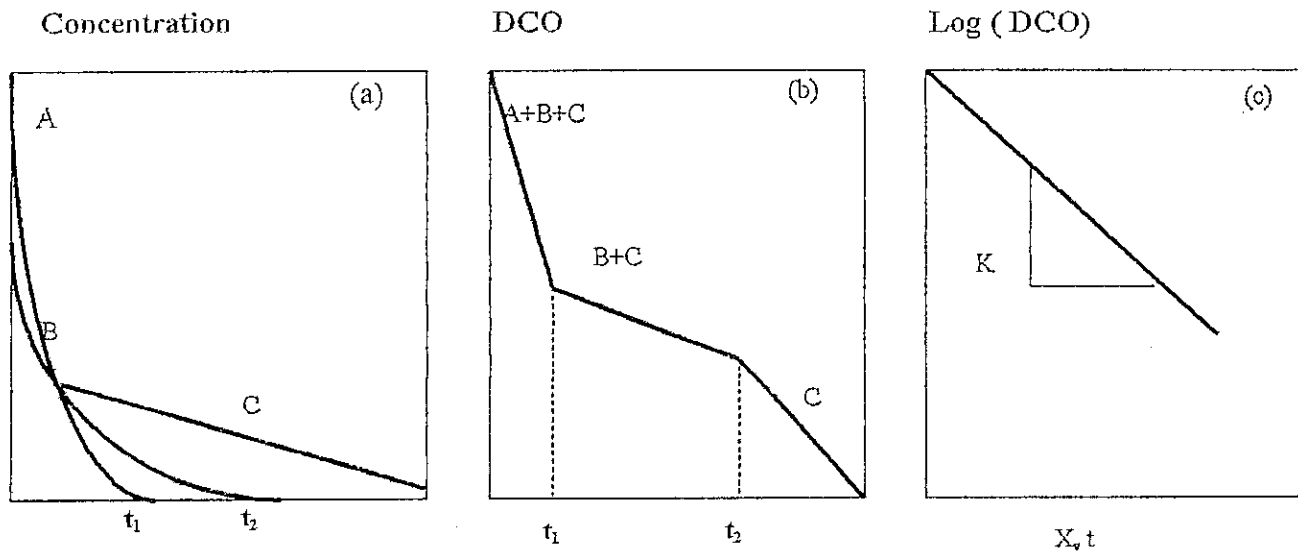


Figure VI -4 : Représentation schématique de la métabolisation d'un mélange de trois composés organiques [40].

## VI -7-2 Evolution de la demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)

D'après la figure VII-5 nous avons remarqué une évolution croissante de la DBO<sub>5</sub> au cours du temps pour les deux concentrations 200 et 500 mg/L. Cette évolution peut s'expliquer par le fait que les micro-organismes adaptés attaquent les hydrocarbures essentiellement paraffiniques par l'extrémité de la chaîne carbonée pour donner un alcool, puis un aldéhyde et enfin un acide gras [67,68]. Avec développement et prédominance d'une nouvelle espèce à chaque transformation. L'acide gras obtenu peut être scindé en métabolites assimilables par des réactions d'oxydation  $\beta$ -oxydation et  $\omega$ -oxydation, ou recombinaison avec l'alcool pour donner un ester. Les détails du mécanisme sont donnés en annexe 7

Toutefois, la vitesse de biodégradation du carbaryl périné est ralentie par la présence de composés aromatiques se trouvant dans le carbaryl périné (1-Naphthol et autres composés non identifiés) en faible proportion.

Mais leur biodégradation nécessite un temps d'adaptation plus long en fonction du poids moléculaire, de la configuration du cycle et du nombre de cycles [67,68]. Cette biodégradation s'effectue comme suit : le noyau aromatique s'oxyde par double hydroxylation en position vaccinale suivie d'une rupture du cycle, soit entre les deux atomes porteurs de groupements hydrolysés soit entre un de ces carbones et celui adjacent (annexe 8) jusqu'à aboutissement à des composés à faible poids moléculaire, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, sels minéraux et de la biomasse.

Les résultats obtenus pour ces deux concentrations indiquent une activité biochimique conservée avec une bonne adaptation des micro-organismes pour 200 et 500 mg/L. Par contre, nous avons constaté une diminution de la DBO<sub>5</sub> pour la concentration 800 mg/L, ce qui indiquerait une inhibition de la consommation d'oxygène pour les micro-organismes par les sous-produits de biodégradation du carbaryl périné. Ceci démontre que la dégradation par les micro-organismes est favorisée par de faibles concentrations (200 et 500 mg/L) en substrat et nécessite une adaptation plus longue pour de fortes concentrations (800 mg/L).



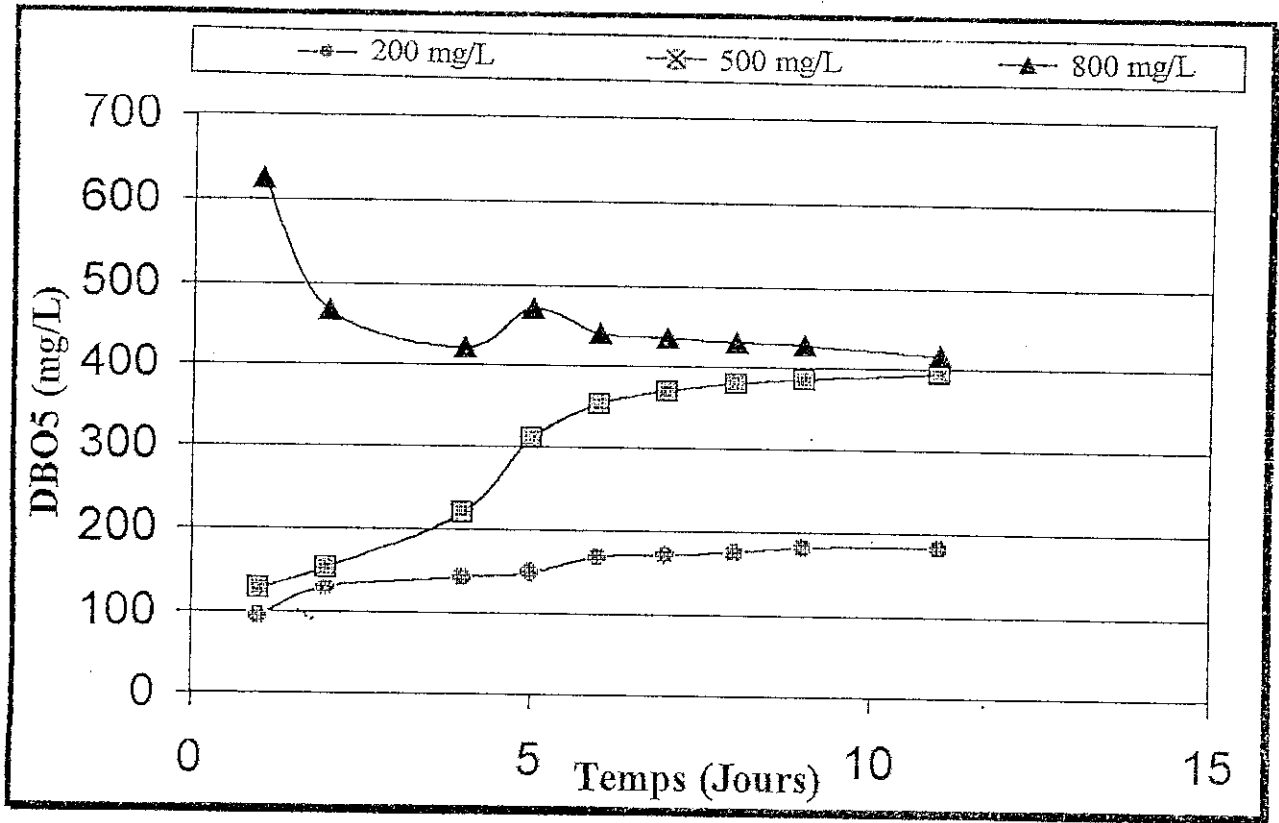


Figure VI -5 : Evolution de la DBO<sub>5</sub> au cours du temps

## VI -7-3 Evolution des matières en suspension (MES)

D'après la figure VII-6 qui donne l'évolution des matières en suspension en fonction du temps pour les trois concentrations, nous décelons une diminution des MES pour 200 et 500 mg/L avec une diminution nette et appréciable des MES pour 200 mg/L à partir du 5<sup>ème</sup> jour. Cette diminution pourrait s'expliquer par le fait que les sous-produits de biodégradation du carbaryl périné ont été fixés sur les colloïdes minéraux et organiques de l'effluent par adsorption ; ce qui favoriserait la croissance des floccs, leur densification et leur décantation.

Par ailleurs, nous avons noté une faible diminution des MES pour 800 mg/L. Cette dernière concentration étant toxique pour les micro-organismes et provoque une certaine défloculation et dispersion de la boue activée observée dans le bac contenant cette concentration, avec pour conséquence, une élévation des matières en suspensions dans l'effluent.

Nous avons également observé qu'une partie de ces matières en suspension est dispersée et non décantable.

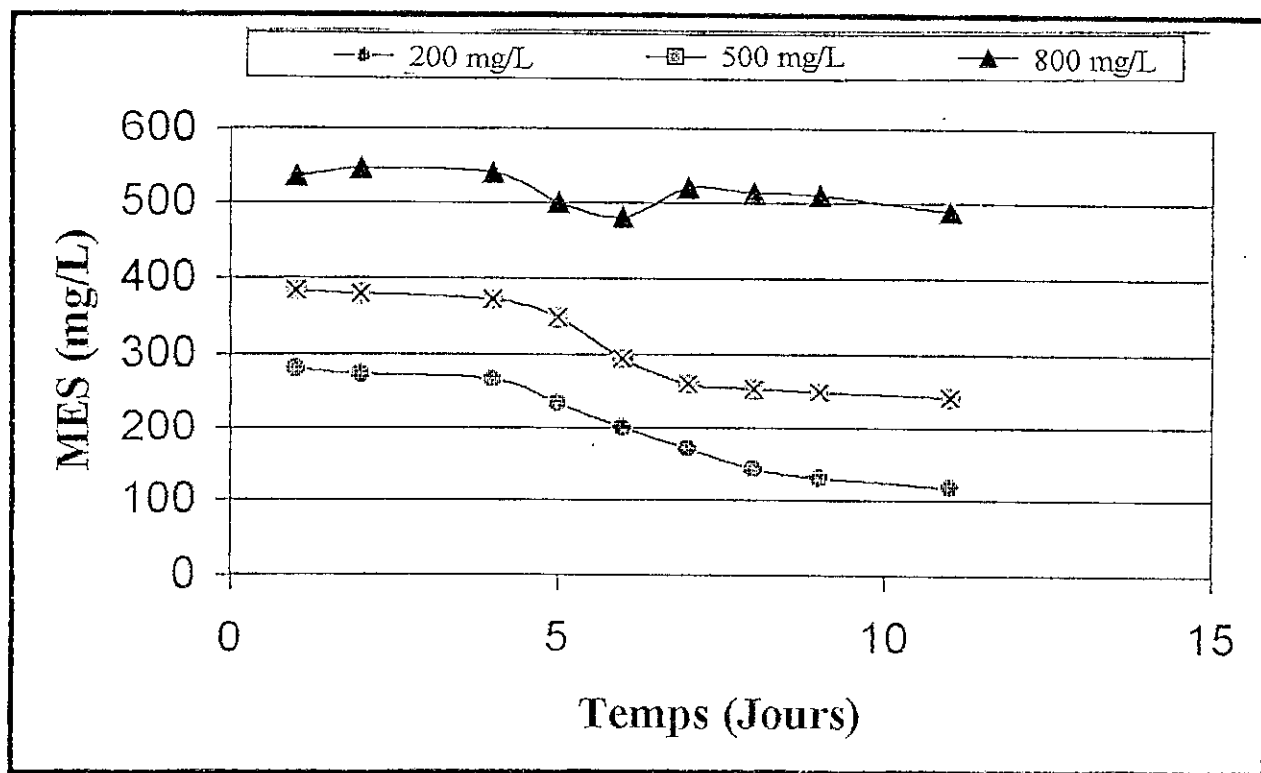


Figure VI -6 : Evolution des MES au cours du temps

## VI -7-4 Evolution du pH

La plupart des procédés biologiques ont un domaine optimum de pH compris entre 6,5 et 8,5. En dehors de cette plage les performances sont réduites. Ainsi, les valeurs du pH sont déterminantes quant à l'activité des micro-organismes et à leur sélection. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure VI -7.

La diminution du pH observé pour une concentration de 800 mg/L est du à une forte production d'acides organiques et minéraux provenant des diverses voies métaboliques qui peuvent fortement abaisser le pH, ce qui inhibe le processus de dégradation ou favorisé une espèce prédominante.

Le carbaryl périné est d'une nature sensiblement neutre (pH=6,70), nous avons enregistré un faible changement du pH pour les deux concentrations 200 et 500 mg/L résultant de l'activité métabolique des micro-organismes et la formation d'acides gras. Généralement, l'efficacité de la biodégradation des hydrocarbures est plus élevée sous conditions de pH légèrement alcalin [69].

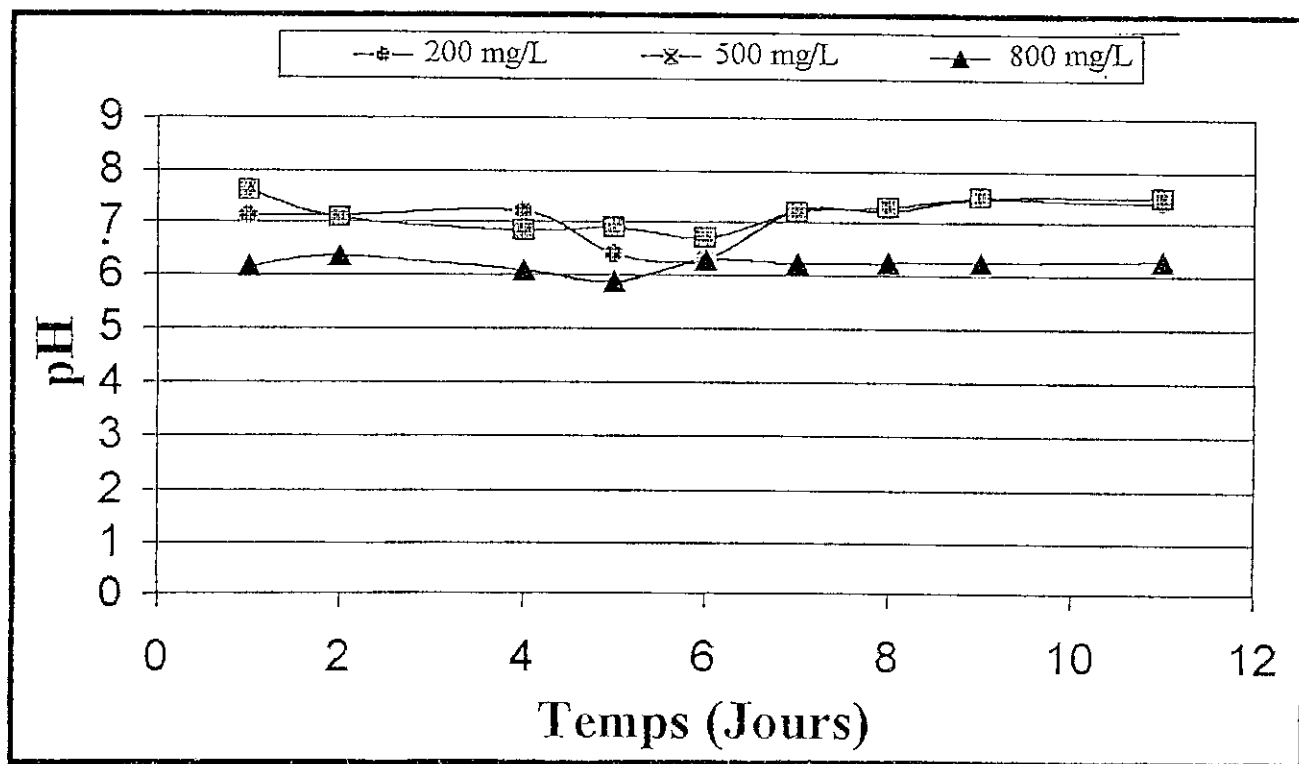
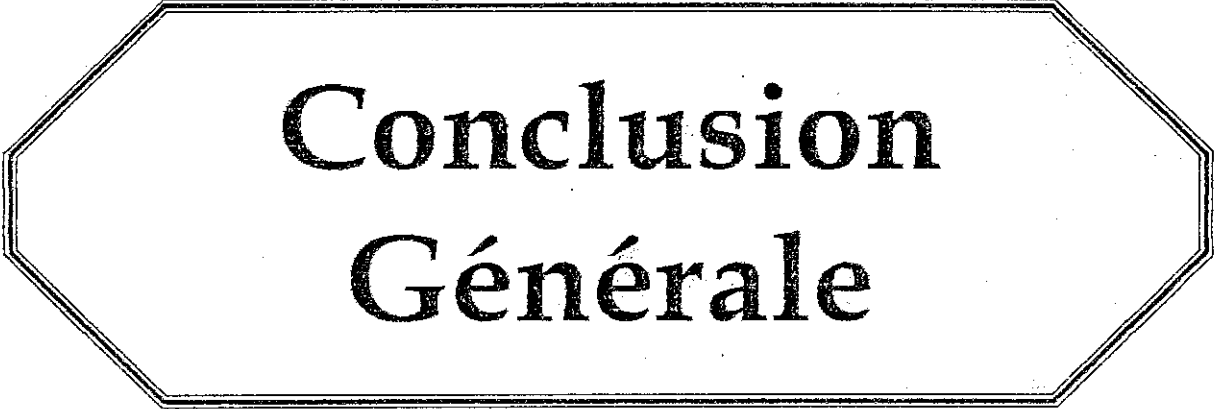


Figure VI -7 : Evolution du pH au cours du temps

#### VI -7-5 Evolution de la température

Nous rappelons que la biodégradation des composés organiques tels que les hydrocarbures diminue en fonction de la température. Une baisse de ce dernier décroît l'activité microbienne. Les températures mesurées pour les trois concentrations (200, 500 et 800 mg/L) se situent entre 18°C et 23°C et qui nous indique la prédominance de bactéries mésophiles puisque nous avons travaillé à la température ambiante.



**Conclusion  
Générale**

## Conclusion Générale

---

**A**u cours de la première partie de notre travail, nous avons procédé à diverses analyses chromatographiques et spectrales qui nous ont permis d'aboutir aux résultats suivants :

La C.C.M nous a permis de constater la péremption du carbaryl périmé par comparaison des rapports frontaux des trois constituants séparés par C.C.M. présents dans le carbaryl périmé avec celui de l'étalon. Il ressort de cette analyse qu'aucun  $R_f$  des trois constituants ne correspond à celui de l'étalon.

La comparaison des spectres IR du carbaryl étalon et celui du périmé a permis de constater que les deux composés ne représentaient aucune similitude vis-à-vis de leurs groupements fonctionnels.

Quant à l'analyse par C.G-S.M, nous a informé sur la nature paraffinique du carbaryl périmé par l'identification de 52 composés aliphatiques à longues chaînes linéaires ainsi qu'à la présence du 1-naphthol, considéré comme le principal produit de dégradation du carbaryl.

Cependant, ces trois méthodes d'analyses ne nous ont permis qu'une identification qualitative du carbaryl périmé. Aussi, pour la quantification des constituants détectés et l'identification des composés à l'état de traces, nous avons fait appel à la C.L.H.P.

L'absence d'étalons standards a limité notre recherche au principal produit qui est le 1-naphthol, présent avec une concentration de 0,33 mg/L .

La C.L.H.P nous a permis aussi de confirmer la péremption du carbaryl par le dosage de la matière active restante. Le carbaryl a subi une dégradation à 99,98%.

En seconde partie, nous avons tenté une biodégradation aérobie du carbaryl périmé, par le procédé des boues activées. Pour ce faire, nous avons sélectionné et adapté des bactéries à la nature des composants du carbaryl périmé comme substrat carboné pour ces micro-organismes à partir d'une boue activée.

## Conclusion Générale

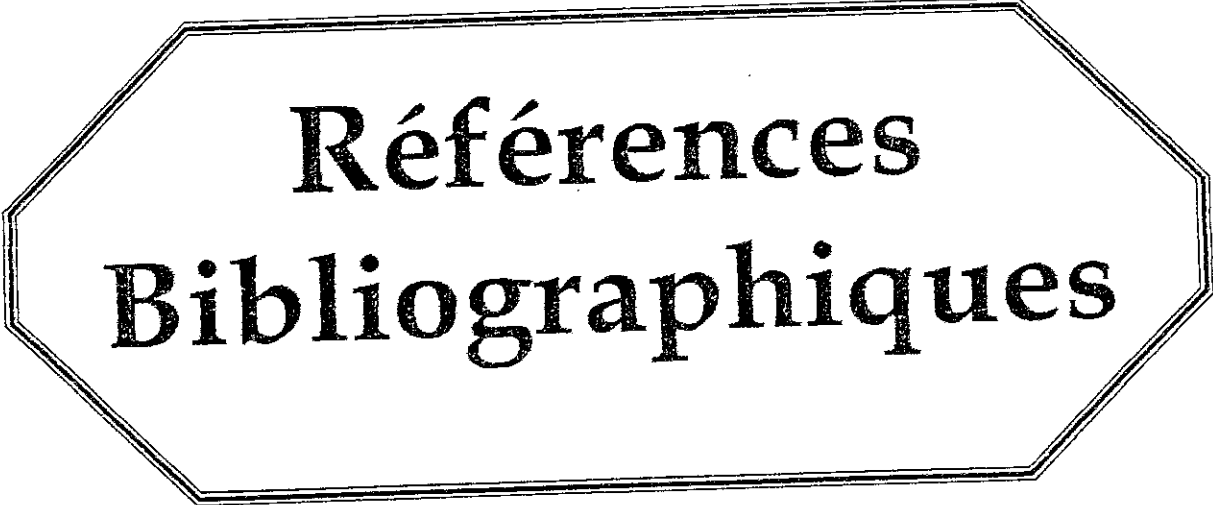
---

La biodégradation a été suivie par l'évolution de plusieurs paramètres tels que la DCO, la DBO, les MES et le pH au cours du temps, pour trois concentrations choisies : 200, 500 et 800 mg/L.

Il ressort de cette étude, que la dégradation biologique du carbaryl périmé est favorisée par de faibles concentrations et un temps d'adaptation long.

L'utilisation des méthodes d'analyses plus spécifiques (COT, dosage des hydrocarbures, etc...) serait souhaitable afin de suivre avec plus de précision la biodégradation du carbaryl périmé.

Nous préconisons la poursuite des recherches et études sur ce sujet, car c'est en essayant de connaître le mieux possible la nature des pesticides périmés que les solutions les plus adéquates pour maîtriser leur élimination pourront être élaborées. L'enjeu est suffisamment importants pour que l'on s'en donne les moyens.



**Références  
Bibliographiques**



## Bibliographie

---

- [1] Extrait des traités de chimie appliquée ; Tome 8 ; Winnacker et Köchler ; Edition Eyrolles ; Paris ; 1969.
- [2] Atelier régional ; *Prévention et élimination des stocks de pesticides périmés, indésirables et interdits dans les pays du Maghreb* ; Tunisie ; 22 - 26 Novembre 1999.
- [3] FAO ; *Prévention and disposal of obsolete and unwanted pesticide stocks in Africa and the Near East* ; Rome ; 1996.
- [4] L'actualité FAO ; *Pesticides périmés dans les pays en développement : 100 000 tonnes de pesticides menacent la santé et l'environnement* ; Février 1999.
- [5] FAO ; *Problem of obsolete pesticide stocks deserves greater by donor countries and industry* ; Press Release 98 / 15.
- [6] *La destruction des stocks périmés* ; Traité international sur les POPs- CIN5/Johannesbourg ; [Http://www.worldwildlife.org/toxics](http://www.worldwildlife.org/toxics) ; Août 2000.
- [7] R. SEUX, P. CHAMBON ; *Evaluation du risque toxicologique lié à l'exposition aux pesticides, prévention de la contamination des eaux alimentaires et gestion des dépassements des valeurs limites* ; TSM ; Numéro 2 ; Février 1999.
- [8] R. R. LAUWERYS ; *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, Edition Masson, 3<sup>ème</sup> édition, Paris, 1992.
- [9] R. DERRACHE ; *Toxicité et sécurité des aliments*, Edition Lavoisier, Paris, 1986.
- [10] J. FOURNIER ; *Chimie des pesticides*, Cultures et Techniques, Agence de coopération culturelle, Edition Lavoisier, Paris, 1988.
- [11] A. PICOT ; Eau et rivières de Bretagne ; *Pesticides : La Bombe* ; GreenPeace France ; Paris ; Août 1996.
- [12] O M S ; *L'utilisation des pesticides en agriculture et ses conséquences pour la santé publique* ; Genève ; 1991.
- [13] AFNOR ; *Pesticides, Noms communs pour les pesticides*, Norme T.72, 1980
- [14] P. SAUVEGRAIN ; *Les micropolluants organiques dans les eaux superficielles continentales*, Rapport N°2 : Les pesticides Organochlorés et autres, Paris, 1981.
- [15] R. BOUSSAHEL ; *Recherche et dosage des résidus de Delthaméthrine dans certains aliments*, Thèse de magister, ENP, Alger, 1996.
- [16] O M S ; *Prévention des risques pour la santé lors de la préparation et l'emballage des pesticides* ; Genève ; 1994.
- [17] B. DEYMIE, J.L. MULTON et D. SIMON ; *Technique d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires*, Volume N°4, Technique et Documentation, Paris, 1981.

## Bibliographie

- [18] K.M. MOUSSAOUI, R. BOUSSAHEL, D. DEMRI ; Pesticides et Environnement : *Utilisation, contrôle et recherche des résidus dans l'eau et les aliments*, Bull. International de l'eau et de l'environnement, EDIL Inf-EAU, pp.5 - 12.
- [19] FAO ; *Prévention de l'accumulation de stocks de pesticides périmés*, Rome, 1996.
- [20] FAO ; *Stockage des pesticides et contrôle des stocks*, Rome, 1996.
- [21] FAO ; *Elimination des stocks de pesticides périmés*, Rome, 1996.
- [22] M.L. BOUGUERRA ; *Intérdit au Nord, exporté au Sud, Le fléau des pesticides toxiques*, Le monde diplomatique, pp. 26-28, Avril 1993.
- [23] P.J. MAOUALA MAKATA : *Oxydation de quelques herbicides azotés en milieu aqueux par l'ozone en absence et en présence de peroxyde d'hydrogène*, Thèse de doctorats, Université de Poitiers, France, 1995.
- [24] D. CADASSE ; *Alerte aux pesticides périmés en Afrique*, Economie Edition, Numéro 267, Article 3, pp.1-2, Mai 2001.
- [25] FAO ; *Pesticides : Mise en garde de la FAO*, Press Release 96 / 20.
- [26] M.L. BOUGUERRA ; *Les pays du Sud rongés par les pesticides*, Le monde diplomatique, Avril 1999.
- [27] L'actualité FAO ; *Eliminer les pesticides périmés*, Juillet 2001.
- [28] PNUE ; *Pesticides*, Conseil de l'Europe, 6<sup>ème</sup> édition, Strasbourg, 1984, pp.105 - 111.
- [29] GIFAP . *Disposal of unwanted pesticide stocks*, Belgique, 1991.
- [30] INPV ; *Rapport sur les produits chimiques utilisés en agriculture*, 1995.
- [31] A. MOUMEN, A. BOUDIFA, O. BENABID et F. ABDA ; *Les pesticides périmés en Algérie : Etat actuel et propositions de perspectives d'assainissement*, Recherche Agronomique, INRAA, Revue semestrielle N°5, Octobre 1999, pp.11-21.
- [32] FAO ; *Evaluations of some pesticide residues in food*, Rome 1969.
- [33] I.P.C.S ; Environmental Health Criteria 153 « Carbaryl », World Health Organisation, Genève, 1994.
- [34] A.B.PREVOT, E.PRAMAURO, M de la GHARDIA ; *Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous TiO<sub>2</sub> suspensions containing surfactants* , Chemosphere, Vol 39, Numéro 3, pp. 493-502, 1999.
- [35] C. TOMLIN ; *The pesticides Manuel*, British Crop Protection Council (Surrey UK), 11<sup>th</sup> edition, 1997.
- [36] The Pesticide Hand Book , Profile for Action, 2<sup>nd</sup> edition, International Organisation of Consumous Unions, 1986, pp. 26-27.

## Bibliographie

---

- [37] Extension Toxicology Network (EXTOXNET), Pesticide Information Profiles « Carbaryl », Oregon State University, US, Juin 1996.
- [38] EPA 600/2-77 ENVIRONMENTAL Protection Technology, 5<sup>ème</sup> édition janvier 1997
- [39] Carbaryl Fact Sheet, Journal of Pesticides Trust, N°31, Mars 1996.
- [40] Recherche internet sur le carbaryl : <http://www.worksafe.gov.au/worksafe/exp/az/carbaryl.htm>.
- [41] E. DUTRIPON ; *Analyse rapide des carbaryl dans les pesticides* , Informations chimie, Numéro 149, pp. 249-252, 1975.
- [42] E.PRAMAURO, A.B.PREVOT, M.VINCENTI, G.BRIZZOLESI ; *Photocatalytic degradation of carbaryl in aqueous solutions containing TiO<sub>2</sub> suspensions*, Environ. Sci. Technol., Vol 31, pp. 3126-3131 1997.
- [43] M.OKIHASHI, H.OBANA, S.HORI ; *Determination of N-methylcarbamate pesticides in foods using an accelerated solvent extraction with a mini-column cleanup*, Analyst, Vol 123, pp.711-714, Avril 1998.
- [44] R.J. BUSHWAY ; *High-performance liquid chromatographic determination of carbaryl in fruit juices*, journal of chromatography, Numéro 457, pp. 437-441,1988.
- [45] A. GAID ; *Epuration biologique des eaux usées urbaines*, Tome 1, Edition O.P.U, Alger, 1984.
- [46] M.A.R. HAOUARA ; *Etude de la biodégradabilité et de la toxicité des produits utilisés dans les activités de forage et production d'hydrocarbures*, Centre de recherche et de développement, (C.R.D), Boumerdes, Juillet 1997.
- [47] R. SCRIBAN ; *Biotechnologie*, Technique et Documentation, Edition Lavoisier, 4<sup>ème</sup> édition, Paris, 1993.
- [48] S. BOUTRIA ; *Etude de la biodégradabilité d'un tensio-actif anionique commercial alkylbenzene sulfonates de sodium linéaires (LAS)*, Thèse de magister, ENP, Alger, 1997.
- [49] F. EDELINE ; *L'épuration biologique des eaux résiduaires*, Théories et technologie, Edition Cebedoc, 3<sup>ème</sup> édition, 1988.
- [50] J.P BECHAC, P. BOUTIN, B. MERCIER, P. NUER ; *Traitements des eaux usées*, Edition Eyrolles, Paris, 1984.
- [51] C. GOMELLA et H. GUEREE ; *Les eaux usées dans les agglomérations urbaines ou rurales*, Edition Eyrolles, 2<sup>ème</sup> édition, Paris, 1983.
- [52] P. PITTER ; *Determination of Biological degradability of organic substances*, Water Research, Vol. 10, 1976 ,pp.231-235.
- [53] W.W. ECKENFELDER ; *Gestion des eaux usées urbaines et industrielles*, Technique et Documentation, Edition Lavoisier, Paris, 1982.

## Bibliographie

---

- [54] DEGREMONT ; *Mémento technique de l'eau*, Technique et Documentation, 9<sup>ème</sup> édition, Paris, 1989.
- [55] H. ROQUES ; *Fondements théoriques du traitement biologique des eaux*, Vol. II, Technique et Documentation, Paris, 1980.
- [56] H. LECLERC ; *Microbiologie Appliquée*, Edition Doin, 1977.
- [57] J. DEANNA et K. SHIEH ; *Biological fate of organic priority pollutants in aquatic environment*, Water Resaerch , Vol. 20, N°9, 1986, pp. 1077-1090.
- [58] L. VANDEVENNE ; *Epuratıon biologique des eaux usées, Principes - Calculs - Technologie*, Université de Liège, Belgique, 1985.
- [59] F. ROUESSAC, A. ROUESSAC ; *Analyse chimique. Méthodes et techniques instrumentales modernes*, Edition Dunod, 5<sup>ème</sup> édition, Paris, 2000.
- [60] C. DE BIEVRE, R.L. MUNIER ; *Chromatographie de surface en phase liquide sur feuille et sur couche mince*, Techniques de l'ingénieur, 1996
- [61] M. HESSE , H. MEIER et B. ZEEH ; *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, Edition Masson, Paris, 1997.
- [62] S. STEIN, B. MORILL; *Identification spectrométrique des composés organiques*, Département de Boek univérsité, 5<sup>ème</sup> édition, Paris, 1998.
- [63] B. MALINGREY ; *Spectrométrie d'absorption dans l'UV VISIBLE*, Technique de l'Ingénieur, 1996
- [64] R. BOUSSAHEL ; *Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination*, Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Avril 2001.
- [65] D. BISKRI ; *Biodégradation du benzène et du toluène par des souches de pseudomonas et bacillus*, Projet de fin d'études, Ecole Nationale Polytechnique, Alger, 1990.
- [66] J. RODIER ; *L'analyse de l'eau*, Tome 1 et 2.
- [67] J. LAFLEUR, *Introduction à la géotechnique*. Edition de l'école polytechnique, Montréal, 1991. Traduction du livre de R.D HOLZ et W.D. KOVACS, « An introduction to geotechnical engineering », Prentice. Hall, Englewood cliffs, 1981.
- [68] G.W. GEE et J.W. BAUDER ; *Particle-size analysis* , American Society of Agronomy, Madison, 1986.
- [69] A. TOUZI ; *Bionettoyage et lutte biologique contre la pollution engendrée par les hydrocarbures*, JST31/1430, SONATRACH, 1986.



**Annexes**

## Annexes

Annexe 6 : Résultats du recensement de 1996 par l'INPV sur les stocks de pesticides périmés présents en Algérie

Tableau III-8 : Répartition sectorielle des pesticides périmés (tonnes) [31]

| Régions<br>Détenteurs    | Ouest<br>et<br>Sud-Ouest | Centre                 | Est<br>et<br>Sud-Est   | Total              |
|--------------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| Distributeurs            | 708,306                  | 669,265                | 179,925                | 1 557,496 (65,98%) |
| Utilisateurs             | 121,560                  | 41,500                 | 228,598                | 391,658 (16,59%)   |
| Exploitation<br>agricole | 124,114                  | 95,376                 | 191,828                | 411,318 (17,42%)   |
| <b>Totaux</b>            | <b>953,980 (40,41%)</b>  | <b>806,141(34,15%)</b> | <b>600,351(25,43%)</b> | <b>2 360,472</b>   |

Tableau III-9 : Distribution selon l'utilisation (tonnes) [31]

| Régions<br>Détenteurs | Ouest<br>et<br>Sud-Ouest | Centre                 | Est<br>et<br>Sud-Est   | Total              |
|-----------------------|--------------------------|------------------------|------------------------|--------------------|
| Insecticides          | 633,499                  | 268,547                | 365,432                | 1 267,478 (53.69%) |
| Fongicides            | 120,819                  | 88,166                 | 86,409                 | 295,394 (12.51%)   |
| Herbicides            | 118,034                  | 127,433                | 109,195                | 354,662 (15.02%)   |
| Nématicides           | 4,300                    | 13,502                 | 17,055                 | 34,857 (1.47%)     |
| Rodenticides          | 19,600                   | 2,204                  | 1,551                  | 23,355 (0.98%)     |
| Divers                | 57,728                   | 306,298                | 20,709                 | 384,726 (16.29%)   |
| <b>Totaux</b>         | <b>953,980 (40,41%)</b>  | <b>806,141(34,15%)</b> | <b>600,351(25,43%)</b> | <b>2 360,472</b>   |

## Annexes

**Tableau III-10 :** Distribution pondérale des stocks de pesticides périmés selon l'âge et le type d'emballage (Tonnes) [31]

| Ages des Produits (Années) | Types D'emballage         |                |                |                         |                |              |                         |                |               |                         |                |               |
|----------------------------|---------------------------|----------------|----------------|-------------------------|----------------|--------------|-------------------------|----------------|---------------|-------------------------|----------------|---------------|
|                            | Métallique                |                |                | Plastique               |                |              | Kraft                   |                |               | Autres                  |                |               |
|                            | Capacité (Litres/Kg)      |                |                |                         |                |              |                         |                |               |                         |                |               |
|                            | 1 à 10                    | 15 à 60        | ≥ 70           | 1 à 10                  | 15 à 60        | ≥ 70         | 1 à 10                  | 15 à 60        | ≥ 70          | 1 à 10                  | 15 à 60        | ≥ 70          |
| < 2                        | -                         | 0,146          | -              | 0,960                   | -              | -            | -                       | -              | -             | -                       | -              | -             |
| 2 à 4                      | 6,177                     | 2,950          | 3,400          | 3,906                   | 10,158         | -            | 31,228                  | 11,735         | -             | 10,942                  | 3,846          | -             |
| 5 à 9                      | 31,859                    | 63,160         | 86,325         | 3,344                   | 14,900         | -            | 5,250                   | 28,730         | -             | 11,626                  | 37,875         | 32,975        |
| ≥ 10                       | 7,972                     | 187,13         | 202,16         | 41,431                  | 223,72         | 0,280        | 19,824                  | 89,155         | 12,950        | 3,712                   | 249,37         | 10,266        |
| sans étiquettes            | 12,344                    | 165,45         | 431,42         | 6,732                   | 56,080         | 0,089        | 8,029                   | 118,07         | -             | 1,996                   | 105,00         | 5,800         |
| <b>Total</b>               | <b>58,352</b>             | <b>418,836</b> | <b>723,305</b> | <b>56,373</b>           | <b>304,858</b> | <b>0,369</b> | <b>64,331</b>           | <b>247,690</b> | <b>12,950</b> | <b>28,276</b>           | <b>396,091</b> | <b>49,041</b> |
| <b>Totaux</b>              | <b>1.200,493 (50,85%)</b> |                |                | <b>361,600 (15,31%)</b> |                |              | <b>324,971 (13,76%)</b> |                |               | <b>473,408 (20,05%)</b> |                |               |

## Annexes

**Tableau III-11:** Distribution des types d'emballages selon leur état (Tonnes) [31]

| Ages des Produits (Années) | Types D'emballage    |                |                |               |                |              |               |                |               |               |                |               |
|----------------------------|----------------------|----------------|----------------|---------------|----------------|--------------|---------------|----------------|---------------|---------------|----------------|---------------|
|                            | Métallique           |                |                | Plastique     |                |              | Kraft         |                |               | Autres        |                |               |
|                            | Capacité (Litres/Kg) |                |                |               |                |              |               |                |               |               |                |               |
|                            | 1 à 10               | 15 à 60        | >= 70          | 1 à 10        | 15 à 60        | >= 70        | 1 à 10        | 15 à 60        | >= 70         | 1 à 10        | 15 à 60        | >= 70         |
| Bon                        | 48,885               | 225,376        | 230,205        | 36,379        | 242,208        | -            | 18,279        | 89,925         | 4,400         | 25,588        | 50,560         | 32,375        |
| Mauvais                    | 9,467                | 193,460        | 493,100        | 19,994        | 62,650         | 0,369        | 46,052        | 157,765        | 8,550         | 2,688         | 345,531        | 16,666        |
| Total                      | <b>58,352</b>        | <b>418,836</b> | <b>723,305</b> | <b>56,373</b> | <b>304,858</b> | <b>0,369</b> | <b>64,331</b> | <b>247,690</b> | <b>12,950</b> | <b>28,276</b> | <b>396,091</b> | <b>49,041</b> |
| Totaux                     | 1 200,493            |                |                | 361,600       |                |              | 324,971       |                |               | 473,408       |                |               |

**Tableau III-12:** Distribution des types d'emballages selon leur état (unité d'emballage) [31]

| Ages des Produits (Années) | Types D'emballage    |               |              |               |              |           |               |              |            |               |               |            |
|----------------------------|----------------------|---------------|--------------|---------------|--------------|-----------|---------------|--------------|------------|---------------|---------------|------------|
|                            | Métallique           |               |              | Plastique     |              |           | Kraft         |              |            | Autres        |               |            |
|                            | Capacité (Litres/Kg) |               |              |               |              |           |               |              |            |               |               |            |
|                            | 1 à 10               | 15 à 60       | >= 70        | 1 à 10        | 15 à 60      | >= 70     | 1 à 10        | 15 à 60      | >= 70      | 1 à 10        | 15 à 60       | >= 70      |
| Bon                        | 15,730               | 7,280         | 1,207        | 20,437        | 5,381        | -         | 9,375         | 3,599        | 24         | 16,639        | 2,171         | 37         |
| Mauvais                    | 1,915                | 6,299         | 2,327        | 4,471         | 1,950        | 03        | 9,720         | 5,713        | 90         | 817           | 14,114        | 132        |
| Total                      | <b>17,645</b>        | <b>13,579</b> | <b>3,534</b> | <b>24,908</b> | <b>7,331</b> | <b>03</b> | <b>19,095</b> | <b>9,312</b> | <b>114</b> | <b>17,456</b> | <b>16,285</b> | <b>169</b> |
| Totaux                     | 34,758               |               |              | 32,242        |              |           | 28,521        |              |            | 33,910        |               |            |



## Annexes

**Tableau III-13 :** Classification toxicologique des pesticides selon leur âge (Tonnes) [31]

| Age<br>(Années) | Classification Toxicologique |                |                |                |                     | Total              |
|-----------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|--------------------|
|                 | <i>Rouge</i>                 | <i>Vert</i>    | <i>Orange</i>  | <i>Jaune</i>   | <i>Sans</i>         |                    |
| < 2             | 0,960                        | 0,125          | -              | -              | -                   | 1,085 (0,04%)      |
| 2 à 4           | 21,663                       | 4,525          | 21,464         | 15,046         | 21,628 (25,64%)     | 84,326 (03,57%)    |
| 5 à 9           | 134,103                      | 95,606         | 20,640         | 4,782          | 60,913 (19,27%)     | 316,044 (13,38%)   |
| >= 10           | 327,518                      | 336,695        | 71,412         | 44,255         | 268,108<br>(25,58%) | 1 047,988 (44,39%) |
| Sans            | 154,581                      | 123,611        | 127,065        | 78,312         | 427,460<br>(46,92%) | 911,029 (38,59%)   |
| <b>Total</b>    | <b>638,825</b>               | <b>560,562</b> | <b>240,581</b> | <b>142,395</b> | <b>778,109</b>      | <b>2 360,427</b>   |

\* Classification toxicologique de l'OMS

*Rouge* : Très dangereux    *Vert* : Dangereux,    *Orange* : Modérément dangereux,    *Jaune* : Peu dangereux,    *Sans* : Sans étiquettes

**Tableau III-14:** Classification toxicologique des pesticides selon leur état physique (Tonnes) [31]

| Age<br>(Années) | Classification Toxicologique |                         |                         |                        |                             | Total                |
|-----------------|------------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|-----------------------------|----------------------|
|                 | <i>Rouge</i>                 | <i>Vert</i>             | <i>Orange</i>           | <i>Jaune</i>           | <i>Sans</i>                 |                      |
| Liquide         | 285,029                      | 275,069                 | 109,419                 | 79,032                 | 367,361<br>(32,92%)         | 1 115,910 (47,27%)   |
| Poudre          | 317,151                      | 276,170                 | 116,009                 | 59,318                 | 359,414<br>(31,86%)         | 1 128,062 (47,78%)   |
| Granule         | 33,220                       | 8,875                   | 15,070                  | 4,045                  | 21,443 (25,94%)             | 82,653 (03,50%)      |
| Gazeux          | -                            | 0,008                   | -                       | -                      | -                           | 0,008 (insignifiant) |
| Autres          | 3,425                        | 0,440                   | 0,083                   | -                      | 29,891 (88,33%)             | 33,839 (01,43%)      |
| <b>Total</b>    | <b>638,825 (27,06%)</b>      | <b>560,562 (23,74%)</b> | <b>240,581 (10,19%)</b> | <b>142,395 (6,03%)</b> | <b>778,109<br/>(32,96%)</b> | <b>2 360,472</b>     |

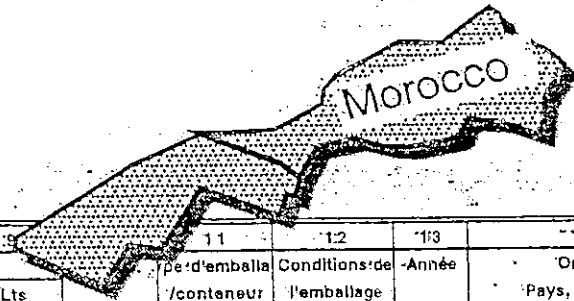
## Annexes

**Tableau III-15** : Classification toxicologique des pesticides selon l'utilisation (Tonnes) [31]

| Age<br>(Années) | Classification Toxicologique |                |                |                |                     | Total              |
|-----------------|------------------------------|----------------|----------------|----------------|---------------------|--------------------|
|                 | <i>Rouge</i>                 | <i>Vert</i>    | <i>Orange</i>  | <i>Jaune</i>   | <i>Sans</i>         |                    |
| Insecticides    | 495,326                      | 188,589        | 91,354         | 51,155         | 441,054<br>(34,79%) | 1 267,478 (53,69%) |
| Fongicides      | 56,177                       | 19,480         | 22,075         | 47,287         | 150,375<br>(50,90%) | 295,394 (12,51%)   |
| Herbicides      | 47,612                       | 100,758        | 110,711        | 5,867          | 89,714 (25,29%)     | 354,662 (15,02%)   |
| Nématicides     | 7,255                        | 7,730          | 5,163          | 0,246          | 14,463 (41,49%)     | 34,857 (1,47%)     |
| Rodenticides    | 20,289                       | 0,025          | 0,083          | -              | 2,958 (12,66%)      | 23,355 (0,98%)     |
| Divers          | 12,166                       | 243,980        | 11,195         | 37,840         | 79,545 (20,67%)     | 384,726 (16,29%)   |
| <b>Total</b>    | <b>638,825</b>               | <b>560,562</b> | <b>240,581</b> | <b>142,395</b> | <b>778,109</b>      | <b>2 360,472</b>   |

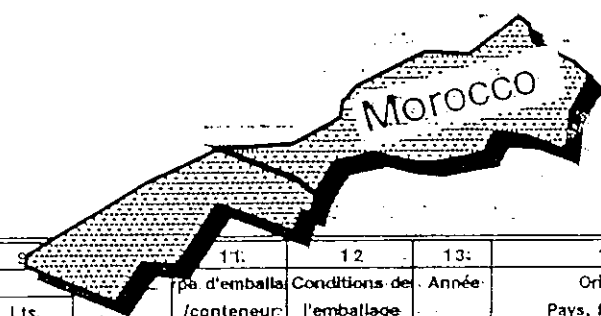
## Annexes

**Annexe 1 : Inventaire des stocks de pesticides périmés présent au Maroc (Novembre 1994) [2]**



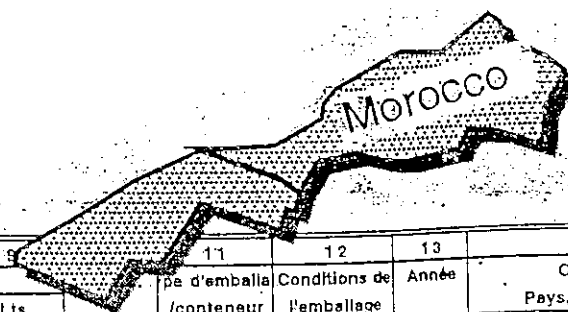
| 1<br>No | 2<br>Site/Lieu<br>Affecté/entrepôts | 3<br>Nom commercial | 4<br>Nom commun<br>(Nom chimique) | 5<br>Groupe<br>chimique | 6<br>Classe de<br>toxicité | 7<br>IMDG<br>No | 8<br>Quantité |     | 11<br>Poids d'emballage<br>/conteneur | 12<br>Conditions de<br>l'emballage | 13<br>Année | 14<br>Origine<br>Pays, fabricant |
|---------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|-----|---------------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------------|
|         |                                     |                     |                                   |                         |                            |                 | Kgs           | Lts |                                       |                                    |             |                                  |
| 1       | a total of                          |                     | Acide Folique                     | Vitamin B               |                            |                 | 7             | ??  |                                       |                                    | ?           | See last page                    |
| 2       | 25 different                        |                     | Ainphos                           | ?                       | ?                          | ?               | 3             | ??  |                                       |                                    | ?           | of this series                   |
| 3       | locations are                       |                     | Alloxidime Sodium                 | ?                       | ?                          | ?               | 1             | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 4       | involved                            |                     | Amitraze                          | Amidine                 |                            | 2588            | 3             | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 5       |                                     |                     | Atrazine                          | Triazine                | III                        | 2763            | 15            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 6       |                                     |                     | Atrazine+Metalachlor              | Triazine                | III                        | 2763            | 100           | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 7       |                                     |                     | Azinphos                          | OP                      | Ib                         | 2783            | 575           | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 8       |                                     |                     | Azinphos Methyl                   | OP                      | Ib                         | 2783            | 84            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 9       |                                     |                     | Azinphos+Dichlod.                 | OP                      | Ib                         | 2783            | 38            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 10      |                                     |                     | B.T.                              | Bacterium               | EPA III                    |                 | 4,330         | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 11      |                                     |                     | Bemonyl                           | Carb                    | III                        | 2757            | 913           | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 12      |                                     |                     | Bentazon                          | Herbicide               | III                        | 2588            | 5             | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 13      |                                     |                     | Binapacryl                        | Nitrophenol             | PM8                        | 2779            | 54            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 14      |                                     |                     | Bioallethrine                     | Pyr                     | II                         | 3349            | 600           | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 15      |                                     |                     | Bore                              | ?                       | ?                          | ?               | 8,398         | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 16      |                                     |                     | Brodifacum                        | Coumarin                | Ia                         | 3027            | 65            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 17      |                                     |                     | Bromacil                          | Uracl                   | III                        | 2588            | 69            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 18      |                                     |                     | Bromadiolone                      | Coumarin                | Ia                         | 3027            | 85            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 19      |                                     |                     | Bupirimate                        | Pyrimidine              | III                        | 2588            | 66            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 20      |                                     |                     | Cabaryl                           | Carb                    | II                         | 2757            | 10,194        | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 21      |                                     |                     | Captane                           | Dicarboximide           | III                        | 2588            | 57            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 22      |                                     |                     | Carbatene+Manebe                  | Thiocarb                | III                        | 2771            | 141           | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 23      |                                     |                     | Carbendazim Manebe                | Carb                    | III                        | 2757            | 1             | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 24      |                                     |                     | Carbendazime                      | Carb                    | III                        | 2757            | 2             | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 25      |                                     |                     | Carbotenethion                    | ?                       | ?                          | ?               | 325           | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 26      |                                     |                     | Carbotenethion                    | ?                       | ?                          | ?               |               | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 27      |                                     |                     | Carbofuran                        | Carb                    | Ib                         | 2757            | 1,404         | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 28      |                                     |                     | Carbaryl                          | Carb                    | II                         | 2757            | 185           | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 29      |                                     | CCC                 | Chloromequat Chloride             | Quat Ammon              | III                        | 2588            | 1             | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 30      |                                     |                     | Chinomethionate                   | Fung                    | III                        | 2588            | 43            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 31      |                                     |                     | Chlore                            | ?                       | ?                          | ?               | 30            | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 32      |                                     |                     | Chloridazon                       | Pyridazinone            | III                        | 2761            | 7             | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |
| 33      |                                     |                     | Chlorimotorme                     | ?                       | ?                          | ?               | 3             | ??  |                                       |                                    | ?           |                                  |

# Annexes



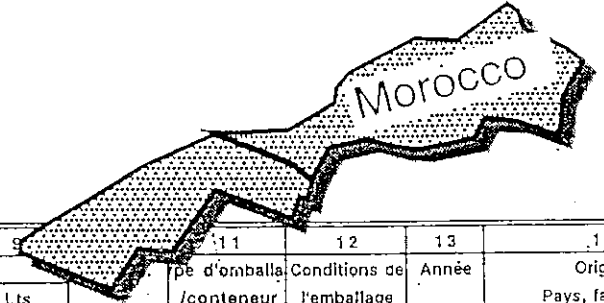
| 1<br>No | 2<br>Site/Lieu<br>Affecté/entrepôts. | 3<br>Nom commercial | 4<br>Nom commun<br>(Nom chimique) | 5<br>Groupe<br>chimique | 6<br>Classe de<br>toxicité | 7<br>MDG<br>No | 8<br>Quantité |      | 11<br>Pa d'emballa<br>/conteneur | 12<br>Conditions de<br>l'emballage | 13<br>Année | 14<br>Origine<br>Pays, fabricant |
|---------|--------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|----------------|---------------|------|----------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------------|
|         |                                      |                     |                                   |                         |                            |                | Kgs           | Lts. |                                  |                                    |             |                                  |
| 34      |                                      |                     | Chlorofacinone                    | Indandione              | Ia                         | 2761           | 17            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 35      |                                      |                     | Chlorofenamidine                  | ?                       | ?                          | ?              | 2             | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 36      |                                      |                     | Chlorophacinone                   | Indandione              | Ia                         | 2761           | 170           | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 37      |                                      |                     | Chloropropylate                   | OC                      | PM8                        | 2761           | 1             | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 38      |                                      |                     | Chlorphacinone                    | Indandione              | Ia                         | 2761           | 25            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 39      |                                      |                     | Chlorpyriphos                     | CP                      | I                          | 2783           | 12,655        | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 40      |                                      |                     | Coumachlor                        | Coumarin                | PM9                        | 3027           | 50            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 41      |                                      |                     | Coumafene                         | Coumarin                | Ib                         | 3027           | 167           | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 42      |                                      |                     | Coumatetralyl                     | Coumarin                | Ib                         | 3027           | 5             | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 43      |                                      | CPAS+BCPE           | Chlorfen sulphide                 | OC                      | PM 4                       | 2761           | 57            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 44      |                                      |                     | Cuivre                            | Copper Oxy Chloride ?   | ?                          | ?              | 44,352        | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 45      |                                      |                     | Cuivre+Manebe                     | Thiocarb                | III                        | 2771           | 3             | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 46      |                                      |                     | Cuivre+Manebe+Carbat              | Thiocarb                | III                        | 2771           | 100           | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 47      |                                      |                     | Cuivre+Propinebe                  | Thiocarb                | III                        | 2771           | 2,174         | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 48      |                                      |                     | Cumafene                          | ?                       | ?                          | ?              | 1             | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 49      |                                      |                     | Cypermethrine                     | Pyr                     | I                          | 3349           | 82            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 50      |                                      |                     | DDT                               | OC                      | I                          | 2761           | 2,062         | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 51      | a total of                           |                     | DDT+Endrine                       | OC                      | I                          | 2761           | 1,040         | ??   |                                  |                                    | ?           | See last page                    |
| 52      | 25 different                         | DDVP                | Dichlorvos                        | CP                      | Ib                         | 2783           | 36,232        | ??   |                                  |                                    | ?           | of this series                   |
| 53      | locations are                        |                     | Deildrine                         | OC                      | I                          | 2761           | 130           | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 54      | involved                             |                     | Deltamethrine                     | Pyr                     | II                         | 3349           | 627           | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 55      |                                      |                     | Diazinon                          | CP                      | I                          | 2783           | 42            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 56      |                                      |                     | Dibromochloropropane              | OC                      | I                          | 2761           | 25            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 57      |                                      |                     | Disulfotop Methyl                 | Phenoxy Acetic Acid Der | III                        | 3345           | 28            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 58      |                                      |                     | Dicofol                           | OC                      | III                        | 2761           | 1,673         | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 59      |                                      |                     | Dieldrine                         | OC                      | I                          | 2761           | 750           | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 60      |                                      |                     | Ethion                            | OC                      | I                          | 2761           | 5             | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 61      |                                      |                     | Difencum                          | ?                       | ?                          | ?              | 2             | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 62      |                                      |                     | Dimeothate                        | CP                      | I                          | 2783           | 6,504         | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 63      |                                      |                     | Dimethoate+Malathion              | CP                      | I                          | 2783           | 39            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 64      |                                      |                     | Dinocap                           | DiNitro Phenol Deriv    | III                        | 2779           | 29            | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 65      |                                      |                     | Dioxacarbe                        | Carb                    | PM9                        | 2757           | 440           | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 66      |                                      |                     | DNOC                              | DiNitro Phenol Deriv    | Ib                         | 2779           | 810           | ??   |                                  |                                    | ?           |                                  |

# Annexes



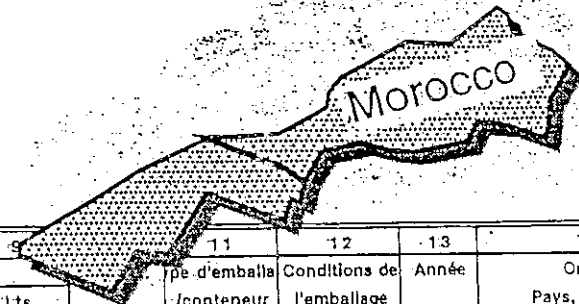
| 1<br>No | 2<br>Site/Lieu<br>Affecté/entrepôts | 3<br>Nom commercial | 4<br>Nom commun<br>(Nom chimique) | 5<br>Groupe<br>chimique | 6<br>Classe de<br>toxicité | 7<br>IMDG<br>No | 8<br>Quantité |     | 9  | 11<br>pe d'emballa<br>/conteneur | 12<br>Conditions de<br>l'emballage | 13<br>Année | 14<br>Origine<br>Pays, fabricant |
|---------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|-----|----|----------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------------|
|         |                                     |                     |                                   |                         |                            |                 | Kgs           | Lts |    |                                  |                                    |             |                                  |
| 67      |                                     |                     | Dodine                            | Guanidine               | III                        | 2588            | 60            | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 68      |                                     |                     | ??                                | ?                       | ?                          | ?               | 60            | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 69      |                                     |                     | Endosulfan                        | OC                      | II                         | 2761            | 3,232         | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 70      |                                     |                     | Endothion                         | OP                      | PM5                        | 2783            | 3             | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 71      |                                     |                     | Endrine                           | OC                      | PM7                        | 2761            | 122           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 72      |                                     |                     | Ethoprophos                       | OP                      | Ia                         | 2783            | 122           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 73      |                                     |                     | Ethoviphos                        | ?                       | ?                          | ?               |               | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 74      |                                     |                     | Fenarimol                         | Pyrimidimyl             | III                        | 2588            | 161           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 75      |                                     |                     | Fenitrothion                      | OP                      | II                         | 2783            | 1             | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 76      |                                     |                     | Fenthion                          | OP                      | II                         | 2783            | 917           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 77      |                                     |                     | Flamprop Isopropyl                | Arylalanine             | III                        | 2588            | 2,663         | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 78      |                                     |                     | Fluazilopbuthyl                   | ?                       | ?                          | ?               | 348           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 79      |                                     |                     | Flubenzimine                      |                         |                            | PM8             | 2588          | 25  | ?? |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 80      |                                     |                     | Fluometuron                       | Urea                    | III                        | 2588            | 482           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 81      |                                     |                     | Fluoroxypur                       | ?                       | ?                          | ?               | 500           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 82      |                                     |                     | Sodium Hexafluoro Silicate        | Inorganic Fluoride      | II                         | -               | 48            | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 83      |                                     |                     | Fluosilicate Soude                | Inorganic Fluoride      | II                         | -               | 1,000         | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 84      |                                     |                     | Glyphosate                        | Herbicide               | III                        | 2588            | 21            | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 85      |                                     |                     | Guazatine                         | Guanidine               | II                         | 2588            | 13            | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 86      |                                     |                     | HCH                               | CC                      | II                         | 2761            | 1,955,065     | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 87      |                                     |                     | Heptachlor                        | CC                      | II                         | 2761            | 2,626         | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 88      |                                     |                     | Hiophanate+Manebe                 | Thiocarb                | III                        | 2771            | 1             | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 89      |                                     |                     | Huile                             | ?                       | ?                          | ?               | 679           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 90      |                                     |                     | Hydrolisat Proteine               |                         |                            |                 | 2,110         | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 91      |                                     |                     | Inconnu                           | ?                       | ?                          | ?               | 3,083         | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 92      |                                     |                     | Isocarbam+Lenacil                 | Uracil                  | III                        | 2588            | 338           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 93      |                                     |                     | Lenacil+Isocarbamide              | Uracil                  | III                        | 2588            | 274           | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 94      |                                     |                     | Lenacile                          | Uracil                  | III                        | 2588            | 22            | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 95      |                                     |                     | Lindale (perhaps Lindane) ?       | CC                      | II                         | 2761            | 25,805        | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 96      |                                     |                     | Lindane                           | CC                      | II                         | 2761            | 51,650        | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 97      |                                     |                     | Lindane+Manebe                    | CC                      | II                         | 2761            | 30            | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 98      |                                     |                     | Linuron                           | Urea                    | III                        | 2588            | 99            | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |
| 99      |                                     |                     | Manebe Carbatene                  | Thiocarb                | III                        | 2771            |               | ??  |    |                                  |                                    | ?           |                                  |

# Annexes



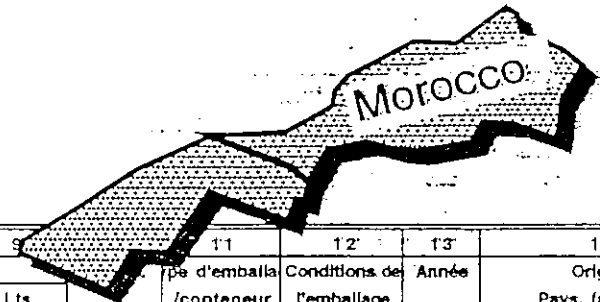
| 1<br>No | 2<br>Site/Lieu<br>Affecté/entrepôts | 3<br>Nom commercial | 4<br>Nom commun<br>(Nom chimique) | 5<br>Groupe<br>chimique | 6<br>Classe de<br>toxicité | 7<br>IMDG<br>No | 8<br>Quantité |     | 9 | 11<br>Type d'emballage<br>/conteneur | 12<br>Conditions de<br>l'emballage | 13<br>Année | 14<br>Origine<br>Pays, fabricant |
|---------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|-----|---|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------------|
|         |                                     |                     |                                   |                         |                            |                 | Kgs           | Lts |   |                                      |                                    |             |                                  |
| 100     |                                     |                     | M.S.                              | ?                       | ?                          | ?               | 44            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 101     |                                     |                     | Malathion                         | OP                      | III                        | 2783            | 2,653         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 102     |                                     |                     | Malathion+Dimethoate              | OP                      | III / II                   | 2783            | 49            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 103     |                                     |                     | Mancozebe                         | Thiocarb                | III                        | 2771            | 4,417         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 104     | a total of                          |                     | Manebe                            | Thiocarb                | III                        | 2771            | 5,023         | ??  |   |                                      |                                    | ?           | See last page                    |
| 105     | 25 different                        | Mercaptodimet       | Methiocarb                        | Carb                    | II                         | 2757            | 4             | ??  |   |                                      |                                    | ?           | of this series                   |
| 106     | locations are                       |                     | Mercure                           | ?                       | ?                          | ?               | 40            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 107     | involved                            |                     | Metabenzthiazuron                 | ?                       | ?                          | ?               | 17            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 108     |                                     |                     | Metaxyl                           | Phenyl Amide            | III                        | 2588            | 9             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 109     |                                     |                     | Metaldehyde                       | Molluscicide            | III                        | 2588            | 35            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 110     |                                     |                     | Metam Sodium                      | Methyl isocyanate Pre   | II                         | 2588            | 19            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 111     |                                     |                     | Metamidophos                      | ?                       | ?                          | ?               | 10            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 112     |                                     |                     | Methomyl                          | Carb                    | Ib                         | 2757            | 76            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 113     |                                     |                     | Mevenphos                         | ?                       | ?                          | ?               | 1             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 114     |                                     |                     | Monocropthos                      | OP                      | Ib                         | 2783            | 632           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 115     |                                     |                     | Nicosamide                        | Molluscicide            | III                        | 2588            | 1,353         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 116     |                                     |                     | Octyl Phenol                      | ?                       | ?                          | ?               | 43            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 117     |                                     |                     | Oligo Elements                    | ?                       | ?                          | ?               | 278           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 118     |                                     |                     | Omethoate                         | OP                      | Ib                         | 2783            | 1             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 119     |                                     |                     | OP                                | ?                       | ?                          | ?               | 55            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 120     |                                     |                     | Oxychlorure                       | Copper Oxychloride      | III                        | -               | 1,375         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 121     |                                     |                     | Oxydemeton Methyl                 | OP                      | Ib                         | 2783            | 745           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 122     |                                     |                     | Paraquat                          | Bipyrid                 | II                         | 2781            | 44            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 123     |                                     |                     | Parathion                         | OP                      | Ia                         | 2783            | 28,752        | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 124     |                                     |                     | Parathion methyl                  | OP                      | Ia                         | 2783            | 334           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 125     |                                     |                     | Parathion+Huile                   | OP                      | Ia                         | 2783            | 133           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 126     |                                     |                     | Permethrine                       | Pyr                     | I                          | 3349            | 292           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 127     |                                     |                     | Phenamiphos                       | OP                      | Ia                         | 2783            | 5             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 128     |                                     |                     | Phendimephame                     | ?                       | ?                          | ?               | 209           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 129     |                                     |                     | Phosalone                         | OP                      | II                         | 2783            | 2             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 130     |                                     |                     | Fosetyl Aluminium                 | Fungicide               | III                        | 2588            | 11            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 131     |                                     |                     | Phosphamidon                      | OP                      | Ia                         | 2783            | 4,765         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 132     |                                     |                     | Phoxim                            | OP                      | II                         | 2783            | 178           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |

# Annexes



| 1<br>No | 2<br>Site/Lieu<br>Affecté/entrepôts | 3<br>Nom commercial | 4<br>Nom commun<br>(Nom chimique) | 5<br>Groupe<br>chimique | 6<br>Classe de<br>toxicité | 7<br>IMDG<br>No | 8<br>Quantité |     | 9 | 11<br>Type d'emballage<br>/conteneur | 12<br>Conditions de<br>l'emballage | 13<br>Année | 14<br>Origine<br>Pays, fabricant |
|---------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|-----|---|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------------|
|         |                                     |                     |                                   |                         |                            |                 | Kgs           | Lts |   |                                      |                                    |             |                                  |
| 133     |                                     |                     | Polychlorocamphane                | ?                       | ?                          | ?               | 33            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 134     |                                     |                     | Procymedone                       | ?                       | ?                          | ?               | 65            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 135     |                                     |                     | Promethrine                       | ?                       | ?                          | ?               | 22            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 136     |                                     |                     | Prophanophos+DDT                  | CC                      | II                         | 2781            | 10            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 137     |                                     |                     | Propinebe                         | Thiocarb                | III                        | 2771            | 39            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 138     |                                     |                     | Propoxur                          | Carb                    | II                         | 2757            | 26            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 139     |                                     |                     | Propyzamine                       | ?                       | ?                          | ?               | 32            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 140     |                                     |                     | Pyrazophos                        | CP                      | II                         | 2783            | 5             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 141     |                                     |                     | Pirimiphos Ethyl                  | CP                      | Ib                         | 2783            | 1             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 142     |                                     |                     | Pirimicarbe                       | Carb                    | II                         | 2757            | 119           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 143     |                                     |                     | Simazine                          | Triazine                | III                        | 2763            | 5             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 144     |                                     |                     | Soufre                            | Sulphur                 | III                        | -               | 1,589         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 145     |                                     |                     | Strychnine                        | Rodenticide             | Ib                         | -               | 5,260         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 146     |                                     |                     | TCA                               | CC                      | III                        | 2761            | 611           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 147     |                                     |                     | Tebutame                          | Amide                   | III                        | 2588            | 303           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 148     |                                     |                     | Temephos                          | CP                      | III                        | 2783            | 20            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 149     |                                     |                     | Tetrachlorvenphos                 | CP                      | III                        | 2783            | 21            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 150     |                                     |                     | Tetradifon                        | Chloro Phenyl Sulphone  | III                        | 2761            | 672           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 151     |                                     |                     | Theometon                         | ?                       | ?                          | ?               | 1,466         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 152     |                                     |                     | Thiophanate                       | Carb                    | III                        | 2757            | 50            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 153     |                                     |                     | Thiophanate / Manebe              | Carb / Thiocarb         | III / III                  | 2757 / 2        | 1             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 154     |                                     |                     | Thiram                            | Thiocarb                | III                        | 2771            | 10            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 155     |                                     |                     | Tirogan                           | ?                       | ?                          | ?               | 11            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 156     |                                     | TMDT                | Thiram                            | Thiocarb                | III                        | 2771            | 405           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 157     | a total of                          |                     | Trazophos+DDT                     | ? / OC                  | II                         | 2761            | 69            | ??  |   |                                      |                                    | ?           | see below                        |
| 158     | 25 different                        |                     | Triadimefon                       | Azole                   | III                        | 2588            | 25            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 159     | localities are                      |                     | Triadimenol                       | Azole                   | III                        | 2588            | 11            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 160     | involved                            |                     | Triallate                         | Thiocarb                | III                        | 2771            | 1             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 161     |                                     |                     | Triazohos                         | CP                      | Ib                         | 2783            | 756           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 162     |                                     |                     | Trichlorfan                       | ?                       | ?                          | ?               | 86            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 163     |                                     |                     | Tridamenol                        | ?                       | ?                          | ?               | 1             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 164     |                                     |                     | Tridemorphe                       | Morpholiné              | II                         | 2588            | 2             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 165     |                                     |                     | Trifluraline                      | Dinitro Aniline         | III                        | 2588            | 7             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |

# Annexes



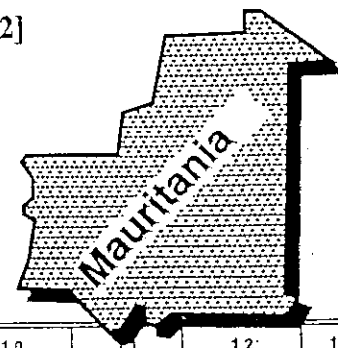
| 1<br>No. | 2<br>Site/Lieu-<br>Affecté/entrepôts. | 3<br>Nom commercial | 4<br>Nom commun-<br>(Nom: chimique) | 5<br>Groupe-<br>chimique | 6<br>Classe de<br>toxicité | 7<br>MDG-<br>No | 8<br>Quantité |     | 9 | 11<br>Type d'emballage<br>/conteneur | 12<br>Conditions de<br>l'emballage | 13<br>Année | 14<br>Origine<br>Pays, fabricant |
|----------|---------------------------------------|---------------------|-------------------------------------|--------------------------|----------------------------|-----------------|---------------|-----|---|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------------|
|          |                                       |                     |                                     |                          |                            |                 | Kgs           | Lts |   |                                      |                                    |             |                                  |
| 166      |                                       |                     | Trimedlure                          | ?                        | ?                          | ?               | 33            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 167      |                                       |                     | Warfarine                           | Coumarin                 | Ib                         | 3027            | 165           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 168      |                                       |                     | Zinebe                              | Thiocarb                 | III                        | 2771            | 2,706         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 169      |                                       |                     | Zinebe+Cuivra                       | Thiocarb                 | III                        | 2771            | 2,575         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 170      |                                       |                     | Ziram (i.e. Zirame)                 | Thiocarb                 | III                        | 2771            | 25            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 171      |                                       |                     | Zirame                              | Thiocarb                 | III                        | 2771            | 3,959         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 172      |                                       |                     | 2,4 MCPA                            | Phenoxy Acetic Acid      | III                        | 3345            | 36            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 173      |                                       |                     | 2,4+2,4-MCPA                        | Phenoxy Acetic Acid      | III                        | 3345            | 36            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 174      |                                       |                     | 2,4-D                               | Phenoxy Acetic Acid      | II                         | 3345            | 2,393         | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 175      |                                       |                     | 2,4-D+2,4-MCPA                      | Phenoxy Acetic Acid      | II                         | 3345            | 10            | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 176      |                                       |                     | 2,4-D+Mecoprop                      | Phenoxy Acetic Acid      | II                         | 3345            | 100           | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |
| 177      |                                       |                     | 2,4D+MCPA                           | Phenoxy Acetic Acid      | II                         | 3345            | 7             | ??  |   |                                      |                                    | ?           |                                  |

Total in Kgs and Litres → 2,265,040  
 Combined total in kgs & litres → 2,265,040  
 Total in tonnes → 2,265



## Annexes

**Annexe 2 : Inventaire des stocks de pesticides périmés présent en Mauritanie (Septembre 1994 et Mars 1999) [2]**



| 1<br>No | 2<br>Site/Lieu<br>Affecté/entrepôts | 3<br>Nom commercial | 4<br>Nom commun<br>(Nom chimique) | 5<br>Groupe<br>chimique | 6<br>Classe de<br>toxicité | 7<br>IMDG<br>No | 8<br>Quantité             |        | 10<br>Formul. | 11<br>Type d'emballage<br>/conteneur | 12<br>Conditions de<br>l'emballage | 13<br>Année | 14<br>Origine<br>Pays; fabricant |
|---------|-------------------------------------|---------------------|-----------------------------------|-------------------------|----------------------------|-----------------|---------------------------|--------|---------------|--------------------------------------|------------------------------------|-------------|----------------------------------|
|         |                                     |                     |                                   |                         |                            |                 | Kgs                       | Lts    |               |                                      |                                    |             |                                  |
| 1       | Neda                                |                     | Diazinon (Basudin)                | CP                      | II                         | 3018            |                           | 3,880  | 90% ULV       | 200 L                                |                                    | 1988        | All leftover                     |
| 2       | Nema                                |                     | Malathion                         | CP                      | III                        | 3018            |                           | 2,800  | 25-96% ULV    | 200 L                                |                                    | 1988        | from major                       |
| 3       | H. Chargu/Aioun                     |                     | Lindane                           | CC                      | II                         | 2996            |                           | 850    | 30% ULV       | 50 L                                 |                                    | 1988        | pest control                     |
| 4       | H. Chargu/Aioun                     |                     | Dichlorvos                        | CP                      | Ib                         | 3018            |                           | 5,600  | 30% ULV       | 200 L                                |                                    | 1988        | campaign                         |
| 5       | H. Chargu/Aioun                     |                     | Dieldrin                          | CC                      | II                         | 2996            |                           | 77,500 | 20-50% ULV    | 200 L                                |                                    | 1984        |                                  |
| 6       | Kiffa                               |                     | Lindane                           | CC                      | II                         | 2996            |                           | 1,500  | 30% ULV       | 50 L                                 |                                    | 1988        |                                  |
| 7       | Kiffa                               |                     | Dieldrin                          | CC                      | II                         | 2996            |                           | 12,000 | 25% ULV       | 50 L                                 |                                    | 1988        |                                  |
| 8       | Kifa                                | Metaphos            | Methyl Parathion                  | CP                      | Ia                         | 3018            |                           | 275    | 40% ULV       | 25 L                                 |                                    | 1989        |                                  |
| 9       | Selbaby                             |                     | Unknown                           | ?                       | ?                          | ?               |                           | 1,000  | Unknown       | 50 L                                 |                                    | ??          |                                  |
| 10      | Roghe                               |                     | Unknown                           | ?                       | ?                          | ?               |                           | 9,800  | Unknown       | 200 L                                |                                    | 1964        |                                  |
| 11      | Rosso/Trarza                        |                     | Dieldrin                          | CC                      | II                         | 2996            |                           | 72,000 | 50% ULV       | 50 L                                 |                                    | 1976        |                                  |
| 12      | Nema /H.Chargui                     |                     | Diazinon                          | CP                      | II                         | 3018            |                           | 3,882  | 90% ULV       | 200 L                                |                                    | ??          |                                  |
| 13      | Nema /H.Chargui                     |                     | Malathion                         | CP                      | III                        | 3018            |                           | 2,800  | 25-96% ULV    |                                      |                                    | ??          |                                  |
| 14      | Nouakchott                          |                     | Dieldrin                          | CC                      | II                         | 2996            |                           | 3,400  | 0%            | 50 L                                 |                                    | ??          |                                  |
| 15      | Akjouj/Inchiri                      |                     | Fenitrothion                      | CP                      | II                         | 3018            |                           | 2,600  | 50% ULV       | 50 L                                 |                                    | 1988        |                                  |
| 16      | Akjouj/Inchiri                      |                     | Fenitrothion+Fenvalerate          | OP / Pyr                | II / II                    | 3018 / 3352     |                           | 980    | 100% ULV      | 200 L                                |                                    | 1988        |                                  |
| 17      | Akjouj/Inchiri                      |                     | Malathion                         | CP                      | III                        | 3018            |                           | 300    | 25% ULV       | 200 L                                |                                    | 1988        |                                  |
| 18      | Tidjikja/Tagant                     |                     | Fenitrothion+Fenvalerate          | OP / Pyr                | II / II                    | 3018 / 3352     |                           | 11,000 | 25% ULV       | 200 L                                |                                    | 1989        |                                  |
| 19      | Tidjikja/Tagant                     |                     | Fenitrothion                      | CP                      | II                         | 3018            |                           | 3,200  | 25% ULV       | 200 L                                |                                    | 1989        |                                  |
| 20      | Atar/Adrar                          |                     | Fenitrothion                      | CP                      | II                         | 3018            |                           | 7,400  | 50% ULV       | 50 L                                 |                                    | 1988        |                                  |
| 21      | Atar/Adrar                          |                     | Malathion                         | CP                      | III                        | 3018            |                           | 400    | 25% ULV       | 200 L                                |                                    | 1988        |                                  |
| 22      | Atar/Adrar                          |                     | Dieldrin                          | CC                      | II                         | 2996            |                           | 34,000 | 50% ULV       | 200 L                                |                                    | 1983        | ▼                                |
|         |                                     |                     |                                   |                         |                            |                 | Total kgs/litres          |        | 257,167       |                                      |                                    |             |                                  |
|         |                                     |                     |                                   |                         |                            |                 | Combined total kgs/litres |        | 257,167       |                                      |                                    |             |                                  |
|         |                                     |                     |                                   |                         |                            |                 | Total tonnes              |        | 257,167       |                                      |                                    |             |                                  |

## Annexes

**Annexe 3 : Inventaire des stocks de pesticides périmés présent en Tunisie (Décembre 1994) [2]**



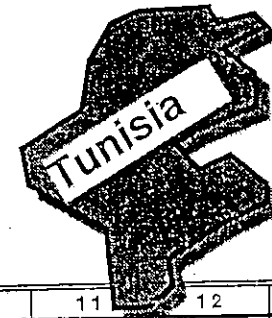
| 1<br>No | 2<br>Site/Location<br>(Affected/storage) | 3<br>Commercial<br>name | 4<br>Generic name<br>Chemical name | 5<br>Chemical<br>group | 6<br>Toxicity<br>Class** | 7<br>IMDG<br>Number | 8<br>Quantity |        | 9<br>Formul. | 10<br>Container<br>type | 11<br>Container<br>condition | 12<br>Year | 13<br>Origin<br>Country, company |
|---------|--|-------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------|---------------|--------|--------------|-------------------------|------------------------------|------------|----------------------------------|
|         |  |                         |                                    |                        |                          |                     | kgs           | Lts    |              |                         |                              |            |                                  |
| 1       | Ariana                                   |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |               | 2,000  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 2       | Beja                                     |                         | Fenitrothion                       | OP                     | II                       | 3018                |               | 19,400 | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 3       | Beja                                     |                         | HCH                                | CC                     | II                       | 2761                | 300           |        | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 4       | Beja                                     | Sevin                   | Carbaryl                           | Carb                   | II                       | 2992                |               | 30,000 | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 5       | Beja                                     |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |               | 25,300 | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 6       | Ben Arous                                |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |               | 1,000  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 7       | Gabes                                    |                         | Fenitrothion                       | OP                     | II                       | 3018                |               | 800    | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 8       | Gabes                                    |                         | HCH                                | CC                     | II                       | 2761                | 21,000        |        | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 9       | Gabes                                    |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 3018                |               | 400    | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 10      | Gabes                                    | Sevin                   | Carbaryl                           | Carb                   | II                       | 2992                |               | 1,200  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 11      | Gabes                                    |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |               | 1,600  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 12      | Gafsa                                    |                         | Bendiocarb                         | Carb                   | II                       | 2992                |               | 4,500  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 13      | Gafsa                                    |                         | Fenitrothion                       | OP                     | II                       | 3018                |               | 2,100  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 14      | Gafsa                                    |                         | HCH                                | CC                     | II                       | 2761                | 60,000        |        | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 15      | Gafsa                                    |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 3018                |               | 10,000 | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 16      | Gafsa                                    | Sevin                   | Carbaryl                           | Carb                   | II                       | 2992                |               | 9,400  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 17      | Gafsa                                    |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |               | 1,000  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 18      | Jendouba                                 |                         | Fenitrothion                       | OP                     | II                       | 3018                |               | 7,800  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 19      | Jendouba                                 |                         | HCH                                | CC                     | II                       | 2761                | 2,000         |        | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 20      | Jendouba                                 |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 3018                |               | 1,600  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 21      | Jendouba                                 |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |               | 10,600 | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 22      | Kairouan                                 |                         | HCH                                | CC                     | II                       | 2761                | 11,000        |        | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 23      | Kairouan                                 |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 3018                |               | 1,250  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 24      | Kairouan                                 | Sevin                   | Carbaryl                           | Carb                   | II                       | 2992                |               | 18,500 | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 25      | Kairouan                                 |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |               | 1,250  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 26      | Kasserine                                |                         | Fenitrothion                       | OP                     | II                       | 3018                |               | 400    | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 27      | Kasserine                                |                         | HCH                                | CC                     | II                       | 2761                | 450           |        | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 28      | Kasserine                                |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 3018                |               | 13,000 | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 29      | Kasserine                                | Sevin                   | Carbaryl                           | Carb                   | II                       | 2992                |               | 575    | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 30      | Kasserine                                |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |               | 2,575  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 31      | Kebili                                   |                         | Fenitrothion                       | OP                     | II                       | 3018                |               | 4,984  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 32      | Kebili                                   |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 3018                |               | 22,800 | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |
| 33      | Kebili                                   | Sevin                   | Carbaryl                           | Carb                   | II                       | 2992                |               | 3,965  | ?            |                         |                              | ?          | ?                                |

# Annexes



| 1 <sup>o</sup><br>No. | 2 <sup>o</sup><br>Site/Location<br>(Affected/storage) | 3 <sup>o</sup><br>Commercial<br>name | 4 <sup>o</sup><br>Generic name<br>Chemical name | 5 <sup>o</sup><br>Chemical<br>group | 6 <sup>o</sup><br>Toxicity<br>Class** | 7 <sup>o</sup><br>IMDG<br>Number | 8 <sup>o</sup><br>Quantity |        | 9 <sup>o</sup><br>Formul. | 10 <sup>o</sup><br>Container<br>type | 11 <sup>o</sup><br>Container<br>condition | 12 <sup>o</sup><br>Year | 13 <sup>o</sup><br>Origin<br>Country, company |
|-----------------------|---|--------------------------------------|---|-------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|----------------------------|--------|---------------------------|--------------------------------------|---|-------------------------|---|
|                       |   |                                      |   |                                     |                                       |                                  | kgs                        | Lts    |                           |                                      |   |                         |   |
| 34                    | Kebill  |                                      | Various   | -                                   | -                                     | -                                |                            | 3,251  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 35                    | Lekef   |                                      | Fenitrothion                                    | CP                                  | II                                    | 3018                             |                            | 2,400  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 36                    | Lekef   |                                      | HCH   | CC                                  | II                                    | 2761                             | 4,000                      |        | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 37                    | Lekef   |                                      | Malathion                                       | CP                                  | III                                   | 3018                             |                            | 13,000 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 38                    | Lekef   | Sevin                                | Carbaryl  | Carb                                | II                                    | 2992                             |                            | 19,000 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 39                    | Lekef   |                                      | Various   | -                                   | -                                     | -                                |                            | 4,600  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 40                    | Mahdia  |                                      | Fenitrothion                                    | CP                                  | II                                    | 3018                             |                            | 1,118  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 41                    | Mahdia  |                                      | Various   | -                                   | -                                     | -                                |                            | 382    | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 42                    | Medenine  |                                      | Fenitrothion                                    | CP                                  | II                                    | 3018                             |                            | 12,000 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 43                    | Medenine  |                                      | HCH   | CC                                  | II                                    | 2761                             | 22,000                     |        | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 44                    | Medenine  |                                      | Malathion                                       | CP                                  | III                                   | 3018                             |                            | 8,400  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 45                    | Medenine  | Sevin                                | Carbaryl  | Carb                                | II                                    | 2992                             |                            | 10,000 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 46                    | Medenine  |                                      | Various   | -                                   | -                                     | -                                |                            | 2,600  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 47                    | Monastir  |                                      | HCH   | CC                                  | II                                    | 2761                             | 3,000                      |        | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 48                    | Monastir  |                                      | Various   | -                                   | -                                     | -                                |                            | 7,500  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 49                    | Nabeul  |                                      | Fenitrothion                                    | CP                                  | II                                    | 3018                             |                            | 1,600  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 50                    | Nabeul  |                                      | Various   | -                                   | -                                     | -                                |                            | 1,400  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 51                    | Sfax  |                                      | Fenitrothion                                    | CP                                  | II                                    | 3018                             |                            | 10,200 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 52                    | Sfax  |                                      | HCH   | CC                                  | II                                    | 2761                             | 12,000                     |        | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 53                    | Sfax  |                                      | Malathion                                       | CP                                  | III                                   | 3018                             |                            | 17,300 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 54                    | Sfax  | Sevin                                | Carbaryl  | Carb                                | II                                    | 2992                             |                            | 26,000 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 55                    | Sfax  |                                      | Various   | -                                   | -                                     | -                                |                            | 9,500  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 56                    | Sidi Bouzid   |                                      | Fenitrothion                                    | CP                                  | II                                    | 3018                             |                            | 400    | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 57                    | Sidi Bouzid   |                                      | HCH   | CC                                  | II                                    | 2761                             | 1,500                      |        | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 58                    | Sidi Bouzid   |                                      | Various   | -                                   | -                                     | -                                |                            | 2,100  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 59                    | Siliana   |                                      | Fenitrothion                                    | CP                                  | II                                    | 3018                             |                            | 800    | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 60                    | Siliana   |                                      | HCH   | CC                                  | II                                    | 2761                             | 1,250                      |        | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 61                    | Siliana   |                                      | Malathion                                       | CP                                  | III                                   | 3018                             |                            | 1,400  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 62                    | Siliana   | Sevin                                | Carbaryl  | Carb                                | II                                    | 2992                             |                            | 20,000 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 63                    | Siliana   |                                      | Various   | -                                   | -                                     | -                                |                            | 2,550  | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 64                    | Sousse  |                                      | Bendiocarb                                      | Carb                                | II                                    | 2992                             |                            | 16,500 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 65                    | Sousse  |                                      | Fenitrothion                                    | CP                                  | II                                    | 3018                             |                            | 64,000 | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |
| 66                    | Sousse  |                                      | HCH   | CC                                  | II                                    | 2761                             | 100,000                    |        | ?                         |                                      |   | ?                       | ?   |

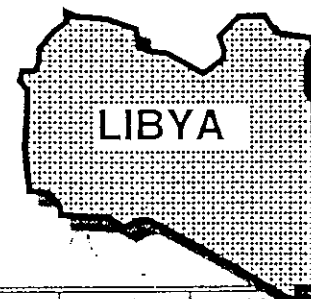
# Annexes



| 1<br>No | 2<br>Site/Location<br>(Affected/storage) | 3<br>Commercial<br>name | 4<br>Generic name<br>Chemical name | 5<br>Chemical<br>group | 6<br>Toxicity<br>Class** | 7<br>IMDG<br>Number | 8<br>Quantity             |        | 10<br>Formul. | 11<br>Container<br>type | 12<br>Container<br>condition | 13<br>Year | 14<br>Origin<br>Country, company |
|---------|--|-------------------------|------------------------------------|------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------------|--------|---------------|-------------------------|------------------------------|------------|----------------------------------|
|         |  |                         |                                    |                        |                          |                     | kgs                       | Lts    |               |                         |                              |            |                                  |
| 67      | Sousse                                   |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 301h                |                           | 20,000 | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 68      | Sousse                                   | Sevin                   | Carbaryl                           | Carb.                  | II                       | 299h                |                           | 25,000 | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 69      | Sousse                                   |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |                           | 4,500  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 70      | Tataouine                                |                         | Bendiocarb                         | Carb                   | II                       | 299h                |                           | 5,000  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 71      | Tataouine                                |                         | Fenitrothion                       | OP                     | II                       | 301h                |                           | 8,000  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 72      | Tataouine                                |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 301h                |                           | 19,000 | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 73      | Tataouine                                | Sevin                   | Carbaryl                           | Carb                   | II                       | 299h                |                           | 10,000 | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 74      | Tataouine                                |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |                           | 1,000  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 75      | Tunis                                    |                         | Bendiocarb                         | Carb.                  | II                       | 299h                |                           | 4,000  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 76      | Tunis                                    |                         | Fenitrothion                       | OP                     | III                      | 301h                |                           | 5,000  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 77      | Tunis                                    |                         | HCH                                | OC                     | II                       | 276h                | 50,000                    |        | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 78      | Tunis                                    |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 301h                |                           | 16,000 | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 79      | Tunis                                    | Sevin                   | Carbaryl                           | Carb                   | II                       | 299h                |                           | 5,000  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 80      | Tunis                                    |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |                           | 5,000  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 81      | Zaghouan                                 |                         | HCH                                | OC                     | II                       | 276h                | 4,000                     |        | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 82      | Zaghouan                                 |                         | Malathion                          | OP                     | III                      | 301h                |                           | 3,600  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
| 83      | Zaghouan                                 |                         | Various                            | -                      | -                        | -                   |                           | 2,400  | ?             |                         |                              | ?          | ?                                |
|         |  |                         |                                    |                        |                          |                     | Total kgs/litres          |        | 292,600       | 589,500                 |                              |            |                                  |
|         |  |                         |                                    |                        |                          |                     | Combined total kgs/litres |        | 1882,000      |                         |                              |            |                                  |
|         |  |                         |                                    |                        |                          |                     | Total tonnes              |        | 1882          |                         |                              |            |                                  |

## Annexes

### Annexe 4 : Inventaire des stocks de pesticides périmés présent en Libye (Novembre 1999) [2]



| 1<br>No | 2<br>Site/Locaton<br>(Affected/storage) | 3<br>Commercial<br>Name | 4<br>Generic name<br>(Chemical name) | 5<br>Chemical<br>group | 6<br>Toxicity<br>Class | 7<br>IMDG<br>Number | 8<br>Quantity |       | 10<br>Formul. | 11<br>Container<br>type | 12<br>Container<br>condition | 13<br>Year | 14<br>Origin<br>Country, company |
|---------|---|-------------------------|--------------------------------------|------------------------|------------------------|---------------------|---------------|-------|---------------|-------------------------|------------------------------|------------|----------------------------------|
|         |   |                         |                                      |                        |                        |                     | kgs           | Lts   |               |                         |                              |            |                                  |
| 1       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Dieldrin                | Dieldrin                             | CC                     | I                      |                     | 20            |       | Dust          | Carton                  | bad                          | 1975       | ?                                |
| 2       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Lindane                 | Lindane                              | CC                     | II                     |                     | 150           |       | Powder        | Carton                  | good                         | 1970       | ?                                |
| 3       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Basamid                 | Basamid                              | CP                     | III                    |                     | 20            |       | Dust          | Carton                  | bad                          | 1978       | ?                                |
| 4       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Ronilan                 | Ronilan                              | ?                      | IV                     |                     | 85            |       | Powder        | Carton                  | bad                          | ?          | ?                                |
| 5       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Cupzavitame             | Cupzavitame                          | Inorganics             | III                    |                     | 8             | ?     | ?             | ?                       | ?                            | ?          | ?                                |
| 6       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Mitnan                  | Mitnan                               | ?                      | III                    |                     |               | 53    | EC            | Alumm.                  | ?                            | ?          | ?                                |
| 7       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Nemacun                 | Nemacun                              | CP                     | I                      |                     | 75            |       | Powder        | Carton                  | ?                            | ?          | ?                                |
| 8       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Vydate                  | Vydate                               | Carbam.                | I                      |                     | 280           |       | Grain         | ?                       | ?                            | ?          | ?                                |
| 9       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Milcurb                 | Milcurb                              |                        | IV                     |                     | 250           |       | EC            | Plastic                 | normal                       | 1973       | ?                                |
| 9       | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Marstan                 | Marstan                              | Dithicarb.             | III                    |                     | 150           |       | WP            | Carton                  | normal                       | 1970       | ?                                |
| 10      | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Malathion               | Malathion                            | CP                     | III                    |                     |               | 9,358 | EC            | Alum.                   | normal                       | 1980       | ?                                |
| 11      | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Dosonox                 | Dosonox                              | ?                      | ?                      |                     | 3,440         | ?     | ?             | ?                       | ?                            | ?          | ?                                |
| 12      | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Sevin                   | Sevin                                | Carbam.                | I                      |                     | 16,200        |       | WP            | Carton                  | bad                          | 1971       | ?                                |
| 13      | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Senchen                 | Senchen                              | Traiazine              | III                    |                     | 470           |       | WP            | Carton                  | bad                          | ?          | ?                                |
| 14      | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Treilan                 | Treilan                              | Traiazine              | III                    | ?                   |               | 4,867 | EC            | Plastic                 | good                         | ?          | ?                                |
| 15      | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Benlate                 | Benlate                              | Diohiocarb.            | IV                     |                     | 230           |       | WP            | Carton                  | ?                            | ?          | ?                                |
| 16      | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Alfette                 | Alfette                              | triazine               | III                    |                     | 658           |       | WP            | ?                       | bad                          | ?          | ?                                |
| 17      | Tripoli-Bengazi-Locust                  | Vitax                   | Vitax                                | ?                      | ?                      |                     | 7,928         | ?     | ?             | ?                       | ?                            |            | ?                                |

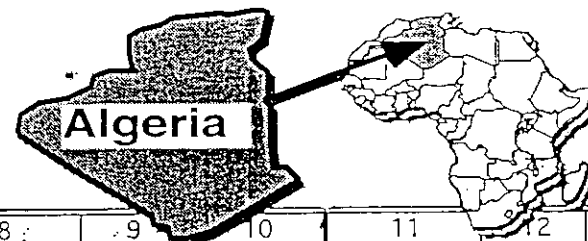
Total in kgs and litres: 29,964 / 14,278

Combined total in kgs and litres: 44,242

Total in tonnes: 44

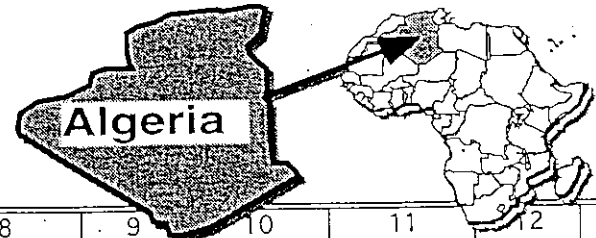
## Annexes

**Annexe 5 : Inventaire des stocks de pesticides périmés présent en Algérie (Juin 1999) [2]**



| 1<br>No | 2<br>Site/Lieu<br>Affecté/entrepôts | 3<br>Nom<br>commercial | 4<br>Nom commun<br>Nom chimique | 5<br>Group<br>chimique | 6<br>Group<br>Toxicité | 7               |  | 8<br>Lts | 9<br>Formul | 10<br>Type d'<br>emballage | 11<br>Condition de<br>l'emballage | 12<br>Année | 13<br>Origine<br>Pays, fabricants |
|---------|-------------------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------|--|----------|-------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|
|         |                                     |                        |                                 |                        |                        | Quantité<br>Kgs |  |          |             |                            |                                   |             |                                   |
| 1       | Ain defla                           | Lindane                | Lindane                         | OC                     | II                     | 675             |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 2       | Ain temouchent                      | DDT                    | DDT                             | OC                     | II                     | 5,000           |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 3       | Alger                               | Digigain               | HCH                             | OC                     | II                     |                 |  | 150      | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 4       | Alger                               | Aldrex                 | Aldrine                         | OC                     | II                     | 320             |  |          | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 5       | Alger                               | DDT                    | DDT                             | OC                     | II                     | 1,000           |  |          | ?           | Plast                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 6       | Bedjala                             | Hexafor                | HCH                             | OC                     | II                     | 500             |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 7       | Boumerdes                           | Lindane                | Lindane                         | OC                     | II                     | 75              |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 8       | Boumerdes                           | Lindane                | Lindane                         | OC                     | II                     | 25              |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 9       | Boumerdes                           | Lindal                 | Lindal                          | ?                      | ?                      | 600             |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 10      | Chlef                               | Endrune 20 EC          | Endrune                         | ?                      | ?                      |                 |  | 6,000    | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 11      | El-bayadh                           | Lindanol               | Isomer H.C.H                    | OC                     | II                     |                 |  | 600      | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 12      | Mascara                             | Magirol                | DDT                             | OC                     | II                     | 1,000           |  |          | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 13      | Mascara                             | Magirol                | DDT                             | OC                     | II                     | 400             |  |          | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 14      | Medea                               | Sectumoi               | H.C.H                           | OC                     | II                     | 600             |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 15      | Mustaganem                          | Lindanole              | Lindane                         | OC                     | II                     | 200             |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 16      | Mustaganem                          | DDT                    | DDT                             | OC                     | II                     | 180,000         |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 17      | Oum el bouaghi                      | Lindane                | Lindane                         | OC                     | II                     | 700             |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 18      | Ouregla                             | H.C.H +son             | HCH                             | OC                     | II                     | 750             |  |          | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 19      | Ouregla                             | H.C.H+son              | HCH                             | OC                     | II                     | 700             |  |          | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 20      | Ouregla                             | H.C.H+son              | HCH                             | OC                     | II                     | 300             |  |          | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 21      | Ouregla                             | H.C.H+son              | HCH                             | OC                     | II                     | 600             |  |          | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 22      | Saida                               | H.C.H+son              | HCH                             | OC                     | II                     | 3,500           |  |          | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 23      | Setif                               | Sectumol               | HCH                             | OC                     | II                     | 100             |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 24      | Setif                               | HCH                    | HCH                             | OC                     | II                     | 75              |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 25      | Sidi bel abbas                      | DDT                    | DDT                             | OC                     | II                     | 2,000           |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 26      | Tipaza                              | Aldrex                 | Aldrex                          | OC                     | II                     | 25              |  |          | ?           | Metal                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 27      | Tipaza                              | S.clodet               | DDT                             | OC                     | II                     | 425             |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 28      | Tipaza                              | Lindane                | Lindane                         | OC                     | II                     | 52              |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 29      | Tizi ouzou                          | DDT                    | DDT                             | OC                     | II                     | 800             |  |          | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |

# Annexes



| 1<br>No | 2<br>Site/Lieu<br>Affecté/entrepiôts | 3<br>Nom<br>commercial | 4<br>Nom commun<br>Nom chimique | 5<br>Group<br>chimique | 6<br>Group<br>Toxicité | 7               |     | 9<br>Formul | 10<br>Type d'<br>emballage | 11<br>Condition de<br>l'emballage | 12<br>Année | 13<br>Origine<br>Pays, fabricants |
|---------|--------------------------------------|------------------------|---------------------------------|------------------------|------------------------|-----------------|-----|-------------|----------------------------|-----------------------------------|-------------|-----------------------------------|
|         |                                      |                        |                                 |                        |                        | Quantité<br>Kgs | Lts |             |                            |                                   |             |                                   |
| 30      | Tizi ousou                           | Hexafor                | H.C.H                           | OC                     | II                     | 25              |     | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |
| 31      | Tizi ousou                           | Sectum                 | DDT                             | OC                     | II                     | 275             |     | ?           | Kraft                      | ?                                 | ?           | ?                                 |

|                              |         |       |
|------------------------------|---------|-------|
| Total Kgs/litres             | 200 722 | 6 750 |
| Combined total in kgs/litres | 207 472 |       |
| Grand total in tonnes        | 207     |       |

# Annexes

## Annexe 7 : Le métabolisme de biodégradation des alcanes [67,68]

