

11/90

وزارة التعليم العالي

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR

16x

## ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE - المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### S U J E T

ESSAI DE MISE AU POINT D'UNE METHODE

D'ANALYSE DE LA DELTAMETHRINE

PAR C. L. H. P. - APPLICATIONS

Proposé par :

Mme KELLOU

Etudié par :

LOUANCHI Ferial

Dirigé par :

Mr BELABBES

Mr BENAÏSSA

PROMOTION :

1989/90

## ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

DEPARTEMENT GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

# PROJET DE FIN D'ETUDES

### S U J E T

ESSAI DE MISE AU POINT D'UNE METHODE  
D'ANALYSE DE LA DELTAMETHRINE  
PAR C. L. H. P. - APPLICATIONS

Proposé par :  
Mme KELLOU

Etudié par :  
LOUANCHI Ferial

Dirigé par :  
Mr BELABBES  
Mr BENAÏSSA

PROMOTION :

1989/90

## RESUME

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
المكتبة — BIBLIOTHEQUE  
Ecole Nationale Polytechnique

La deltaméthrine est un insecticide de la famille des pyréthrinoides de synthèse, qui a été utilisé au cours de la lutte antiacridienne en Algérie en 1989.

Notre étude a porté sur un essai de mise au point d'une méthode d'analyse de la deltaméthrine par détection U.V en C.L.H.P, et sur un essai de mise au point de deux méthodes d'extraction à l'hexane, de celle-ci dans deux substrats : le café et les sauterelles. Les échantillons provenant des extractions ont été analysés en C.L.H.P.

Pour une longueur d'onde de 230 nm fixée sur le détecteur, en utilisant l'acétonitrile comme solvant d'élution à un débit de 1 ml/mn, les échantillons de deltaméthrine solubilisés dans l'acétonitrile ont donné un pic à un temps de rétention de 3'15".

La méthode mise au point ne peut s'appliquer pour un dosage de la deltaméthrine qu'à partir de concentrations supérieures à 1 mg/l, le seuil minimal de détection en U.V étant de 10 ng. Par ailleurs, les méthodes d'extraction mises au point semblent pouvoir être utilisées pour la recherche de résidus de deltaméthrine, dans la mesure où les conditions de séparation de l'analyse chromatographique seraient améliorées.

---

## SUMMARY

The deltamethrin is an insecticide from the pyrethroids family by synthesis which had been used during the struggle antiacridian in Algeria in 1989.

Our study has been done on an attempt of a method of analysis of the deltamethrin by U.V detection in H.P.L.C and on an attempt of two methods of extraction by the hexane of this latter, in two substrates: the coffee and the grasshoppers. The samples that come from the extractions had been analysed in H.P.L.C for a wavelength of 230 nm fixed on the detector, using the acetonitrile as elution's solvent at a debit of 1 ml/mn . The samples of the deltamethrin made soluble in acetonitrile gave a peak at retention time of 3'15".

The given method cannot be applied for a measuring of the deltamethrin only from high concentrations at 1 mg/l. The minimal threshold of detection by U.V being at 10 ng .On the other side, the extraction methods established could be used for research of the deltamethrin residue , in the sense where the conditions of separation of the chromatographic analysis would be improved.

# ملخص

الدلتمترين هي مبيد من فصيلة البرترنويد المركب  
إستعمل أثناء الحملة ضد الجراد في الجزائر عام 1989 .

بحثنا تتعلق بمحاولة لوضع منهج تحليل للدلتمترين  
تكشف ما فوق البنفسج (U.V) ، وهذا بطريقة C.L.H.P ،  
زد على ذلك محاولة ضبط منهج استخراج بالإقزان لهذه  
المادة (أي الدلتمترين) في مادة القهوي وعند الجراد .  
النماذج المحصول عليها من هذه الإستخراجات قد  
حللت بالكروماتوغرافيا (C.L.H.P) .  
لمحول موجة تقدر ب 230 ن م ، ضبطت على الكاشف ،  
باستعمال الأستنتريل كمذيب بمقدار 1/ مل ، نماذج  
الدلتمترين في محلول الأستنتريل قد أعصو  
قمة بوقت حفظ يُقدر ب 15 د 3 .

المنهج الذي حاولنا وضعه قابل للإستعمال في حالة  
تركيزات للدلتمترين تفوق ل 1/ل مغ ، علما أن الحد  
الأدنى للكشف ما فوق البنفسجي (U.V) يحصل عليه في 10 نغ  
ومن جهة أخرى ، فإن منهج الإستخراج يبدو صالح  
للاستعمال للبحث عن بقايا الدلتمترين في حالة  
ما إذا شروط التفرفة بالنسبة للتحليل الكروماتوغرافي  
طوّر .

A la mémoire de mon père,  
A ma mère,  
A Mustapha, à ma petite et ma  
grande famille,  
A Kenza, à Nadia  
A tous mes amis, et à toutes  
mes soeurs de lutte.

## Remerciements

A Messieurs Belabbès et Benaïssa pour m'avoir dirigée et orientée tout au long de ce travail.

A Messieurs Kerbachi et Amamria, et Mesdames Allamir et Bouchetaoui pour avoir bien voulu juger ce travail.

A Mesdames Merad et Kellou qui ont rendu ce travail possible.

A Messieurs Bonzom et Kerhoas pour m'avoir aidée dans la recherche de documents.

A Monsieur Ahmed-Zaid pour s'être mis à ma disposition avec cette gentillesse qui le caractérise.

A Slimane et Najet pour m'avoir aidée au cours de l'expérimentation.

A Abdelkrim qui m'a accompagnée pendant toute la partie expérimentale.

A Tous les enseignants et les résidents du laboratoire de toxicologie de la fac d'Alger pour avoir rendu mon séjour parmi eux très agréable.

A Fouad Debbah qui a mis en forme ce manuscrit.

A Kenza et Meriem qui m'ont aidée pour le tirage de ce projet.

A tous mes amis du département de l'environnement, de l'ENP et tous ceux qui d'une façon ou d'une autre ont œuvré pour la réalisation de ce travail.

## - INTRODUCTION

## -PREMIERE PARTIE : Données bibliographiques

- 1- Présentation de la deltaméthrine
- 2- Propriétés physico-chimiques de la deltaméthrine
- 3- Toxicité de la deltaméthrine
  - 3.1- Action sur les insectes visés par les traitements
  - 3.2- Action sur les plantes traitées
  - 3.3- Action sur les insectes non visés par les traitements
    - 3.3.1- Action sur les abeilles
    - 3.3.2- Action sur d'autres insectes
  - 3.4- Action sur les organismes terricoles
    - 3.4.1- Action sur la faune terricole
    - 3.4.2- Action sur la population microbienne du sol
  - 3.5- Action sur le milieu aquatique
  - 3.6- Action sur l'homme et les animaux à sang chaud
- 4- Dégradation et Métabolisation de la deltaméthrine
  - 4.1- Photodégradation de la deltaméthrine
  - 4.2- Dégradation de la deltaméthrine dans les sols
  - 4.3- Métabolisation de la deltaméthrine chez les animaux à sang chaud
  - 4.4- Métabolisation de la deltaméthrine chez les insectes
  - 4.5- Métabolisation de la deltaméthrine chez les plantes
- 5- Les résidus de la deltaméthrine : niveaux et dosages
  - 5.1- Résidus de deltaméthrines observés sur différents substrats.
  - 5.2- Dosage des résidus de la deltaméthrine
    - 5.2.1- Par chromatographie sur couches minces, ( C.C.M ).

5.2.2- Par chromatographie en phase gazeuse, ( C.P.G ).

5.2.3- Par chromatographie liquide haute performance  
( C.L.H.P ).

6- Conclusions.

المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
BIBLIOTHEQUE — المكتبة  
Ecole Nationale Polytechnique

DEUXIEME PARTIE : Partie expérimentale.

1- Essai de mise au point de la méthode d'analyse de la  
deltaméthrine par le C.L.H.P

1.1- Caractéristiques spectrales de la deltaméthrine

1.2- Conditions opératoires et seuil de detection

1.3- Courbe d'étalonnage

2- Applications de la méthode à l'analyse de la  
deltaméthrine extraite de café et de sauterelles.

2.1- Protocoles expérimentaux

2.2- Matériel et méthodes

2.2.1- Matériel

2.2.2- Essai de mise au point d'une technique  
d'extraction de la deltaméthrine sur café et  
sauterelles.

2.3- Résultats et interprétation de l'analyse  
chromatographique

3- Conclusions et perspectives.

CONCLUSION GENERALE.

BIBLIOGRAPHIE

ANNEXES



La lutte antiaéridienne en Algérie, a nécessité en 1988, l'emploi de doses massives de multiples pesticides dont la deltaméthrine.

La deltaméthrine ne semble pas être un insecticide dangereux pour l'environnement, cependant toute lutte intensive à l'aide de produits phytosanitaires peut induire des effets secondaires et entraîner de graves conséquences dans l'équilibre des écosystèmes.

Aussi fallait-il mettre au point une méthode d'analyses qui détecterait la deltaméthrine, et c'est dans ce cadre que s'inscrit l'objet de notre travail.

Nous avons au cours de cette étude, essayé de mettre au point une méthode capable de détecter les doses les plus faibles possibles de delatméthrine et ceci par chromatographie liquide haute performance.

Parallèlement à cela, nous avons mené une étude pour la mise au point d'une méthode d'extraction de la deltaméthrine sur deux substrats, l'un végétal en l'occurrence le café, l'autre animal en l'occurrence les sauterelles, chacun des deux substrats ayant été traité préalablement à la deltaméthrine, pour ensuite analyser par la méthode mise au point, les échantillons extraits ainsi obtenus.

Ceci permet de vérifier que la méthode chromatographique mise au point est indifféremment applicable à l'analyse d'échantillons provenant de deux substrats différents.

Nous verrons dans la suite de ce travail, les résultats obtenus tant pour la mise au point de la méthode d'analyse par C.L.H.P que pour la mise au point de la méthode d'extraction et l'analyse des échantillons extraits par C.L.H.P.

Mais auparavant, il est nécessaire de faire le point sur la deltaméthrine et de se familiariser avec cette molécule puisque nous allons devoir envisager deux volets d'études à son propos.

\*\*\* PREMIERE PARTIE \*\*\*

\*\*\* Données bibliographiques \*\*\*

# 1) PRESENTATION DE LA DELTAMETHRINE

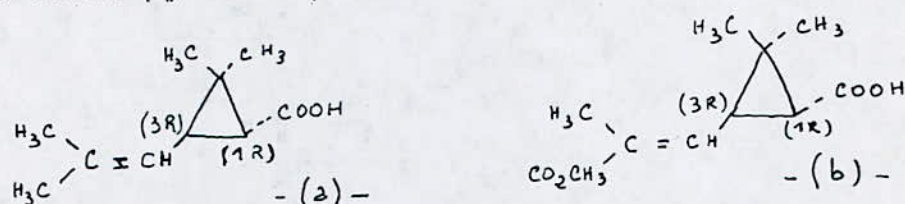
Depuis de nombreux siècles, les hommes connaissent les propriétés insecticides du pyrèthre.

Le pyrèthre est une poudre de fleurs séchées de deux espèces d'un même genre Chrysanthémum : *C. roseum* et *C. cinerariifolium*.

Mais il fallut attendre 1924, pour que Staudinger et Ruzicka puissent attribuer les propriétés insecticides du pyrèthre à la présence de six esters d'acides cyclopropanecarboxyliques. (1)

Les pyrèthrines naturelles sont constituées d'un composant acide estérifié par un composant alcool. (1)

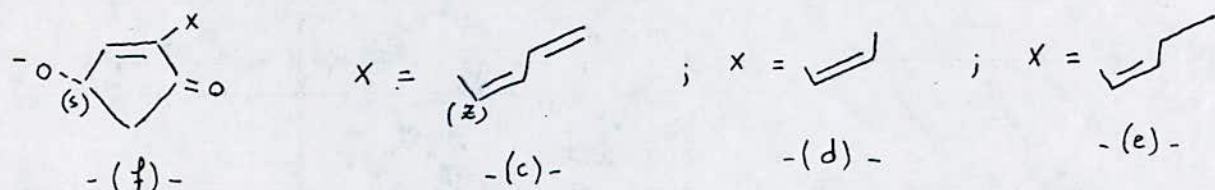
La copule acide peut être, soit l'acide chrysanthémique (a), soit l'acide pyrèthrique (b).



Bien que cette molécule possède deux carbones asymétriques, et par la même quatre stéréoisomères, on ne trouve dans la nature que la configuration (1R,3R) ou (1R) trans.

Il est à noter, cependant, que l'acide pyrèthrique possède un autre cas de stéréoisomérisie sur la liaison double. Dans la nature, on ne rencontre que la géométrie (E). (1)

La copule alcoolique peut être de trois sortes de réthrolones: pyrèthrolones (c); cinérolones (d); et jasmolones (e), selon la nature de la chaîne greffée sur le noyau cyclopenténolone (f):



Dans la nature, le centre asymétrique de la copule alcoolique est de configuration (S), et la chaîne éthylinique présente toujours la géométrie (Z). (1)

Les pyréthrines naturelles présentent la caractéristique d'avoir un pouvoir d'action très rapide sur les insectes et une faible toxicité sur les mammifères. Malheureusement, elles présentent également une photodégradabilité chronique. (1)

Il a donc fallu, chercher la synthèse de pyréthrines qui seraient photostables, sans perdre le pouvoir insecticide de cette molécule.

Le premier pas fut la synthèse de la pyréthrine pure puisqu'auparavant on ne disposait que d'un mélange de 6 esters. (2)

L'activité insecticide des pyréthrines naît d'une configuration spatiale particulière permettant aux sites actifs de la molécule de se fixer sur les sites sensibles de l'insecte. D'autre part, la configuration active peut être favorisée ou entravée par des substitutions en des points critiques de la molécule et qui sont le centre chiral du composant acide et les chaînes latérales de l'alcool et de l'acide. (1)

Les chercheurs (3) ont été progressivement amenés à synthétiser des dérivés de pyréthrines naturelles, que l'on a appelé les pyréthrinoides d'une part en sélectionnant les acides et les alcools qui présentaient la meilleure activité insecticide, d'autre part en introduisant de multiples groupements permettant d'augmenter la photostabilité de la molécule.

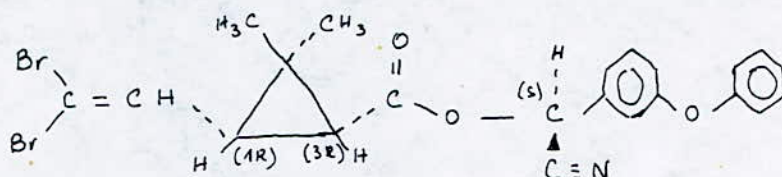
Ils ont pu synthétiser de multiples esters, ainsi à partir de l'alléthrine on observe l'apparition d'une série dibromovinylcyclopropane carboxylique, des cycles benzeniques et d'une fonction nitrile qui augmente le pouvoir insecticide, jusqu'à la deltaméthrine qui est aujourd'hui l'un des insecticides les plus puissants. (3)

La deltaméthrine est un insecticide appartenant à la famille des pyréthrynoïdes, et comme il s'agit de la molécule qui nous intéresse,

nous allons en présenter les propriétés physico-chimiques.

### 3) PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA DELTAMETHRINE

La deltaméthrine est un ester dibromé : (( le (1R,3R)-3-(2,2-dibromovinyl)-2,2-diéthylcyclopropane carboxylate de (S)-alpha-cyano-3-phénoxybenzyle )) , de formule brute : C<sub>22</sub> H<sub>19</sub> Br<sub>2</sub> N O<sub>3</sub>, de formule développée :



et de poids moléculaire : 505,2

Elle présente trois carbones asymétriques et donc huit stéréoisomères, dont le plus actif est le R.R.S.

La synthèse spécifique de l'isomère le plus actif se fait en trois étapes. D'abord, il y'a la synthèse de la copule acide qui est l'acide (( 1R,3R )-3-( 2,2-dibromovinyl ) 2,2-diéthylcyclopropane carboxylique (g), ensuite celle de la copule alcoolique qui est l'alpha-hydroxy alpha 3 -phénoxyphényle ) acétonitrile, (h), enfin on estérifie la copule alcoolique par le chlorure de l'acide pour obtenir la deltaméthrine .(1)



La deltaméthrine est une poudre cristalline blanche inodore, dont le point de fusion se situe entre 98 et 101°C. (1)

Sa solubilité est bonne dans l'acétone, l'éthanol, le dioxane, le diméthylsulfoxyde ( DMSO ), le diméthylfuranne ( DMF ), et les solvants aromatiques. Elle est partiquement insoluble dans l'eau.

(1)

C'est une molécule stable qui ne se dégrade pas même après six mois d'exposition à 40°C.

Sa tension de vapeur est pratiquement nulle (de l'ordre de  $10^{-7}$  mm de Hg). (1)

En solution dans l'éthanol, son spectre ultra-violet présente un maximum aux environs de 280 nm. (1)

Par ailleurs, la deltaméthrine peut subir divers transformations selon le milieu réactionnel dans lequel elle se trouve.

Ainsi, en présence d'un acide de Lewis tel que le  $BCl_3$ , la fonction ester peut se cliver. Cependant la deltaméthrine est relativement stable aux acides.

Elle peut également se dégrader par traitement énergétique hydroalcoolique prolongé.

En milieu alcalin, il y'a saponification de la molécule qui se dégrade. D'autre part, un traitement alcalin provoque une racémisation de la position benzylique et donc perte de 50% du pouvoir insecticide.

La fonction nitrile et la chaîne éthylénique sont insaturés et peuvent, par conséquent, participer à des réactions d'addition sans que le reste de la molécule ne soit affecté.

Enfin sous l'action d'une base, il peut se produire une débromuration. (1)

Toutes les propriétés font tendre à dire que la deltaméthrine resterait stable dans les conditions naturelles de son application en plein champ. Une question se pose alors sur sa toxicité vis à vis de l'environnement.

De nombreuses recherches ont été effectuées dans ce sens, et nous allons en présenter l'essentiel.

### 3) TOXICITE DE LA DELTAMETHRINE

---

Lorsqu'un insecticide est utilisé en agriculture, il y'a lieu d'envisager tous les effets qu'il peut avoir sur l'environnement.

En effet, sa mise en contact avec la nature peut le faire se disperser tant dans les sols que dans les eaux et contaminer ainsi la flore et la faune de ces écosystèmes.

D'une part, son effet sur les insectes ravageurs de cultures est important puisque l'insecticide doit être efficace, et avoir une action prolongée pour la protection des plantes.

D'autre part, il faudrait également qu'il ne soit pas dangereux pour les autres insectes qui sont parfois déprédateurs (c'est-à-dire qu'ils se nourrissent des ravageurs) ou pollinisateurs telles que les abeilles. Enfin, cet insecticide doit présenter une grande marge de sécurité pour les animaux à sang chaud, l'homme et les animaux aquatiques et terricoles.

Il est à noter que certains insecticides sont toxiques pour les plantes, et ceci peut entraver son utilisation pour la protection des cultures.

Nous allons, au cours de ce chapitre, passer en revue les principales recherches effectuées sur la toxicité de la deltaméthrine vis à vis des différents groupes d'êtres vivants dans les deux écosystèmes précités.

#### 3.1- Action sur les insectes visés par les traitements

---

La deltaméthrine est un insecticide qui agit par contact et par ingestion, son mode d'action est toutefois mal connu.

La molécule de l'insecte est riche en lipides, or la deltaméthrine est lipophile, d'où une mise en contact facilitée.

(4)

A des doses diverses, on a pu observer 4 types d'effets ainsi à

fortes doses, il y'a un effet de répulsion, à doses normales il y'a létalité, à faible doses il y'a effet d'abattage ou "knock down" et à doses très faibles, il y'a un effet anti-appétant. (4)

Des essais en laboratoire à l'université de Singapour (3), ont mis en évidence que pour une dose de  $10^{-5}\%$  ( c'est-à-dire 0,01g de matière active/100l ) l'effet répulsif apparait déjà, et que pour une dose de  $10^{-3}\%$  (0,01g de m.a/100 l) on observe l'effet anti-appétant.

Ces résultats ont par ailleurs été vérifiés sur le terrain, pour Plutella maculipennis dans le sud-est asiatique et pour différents Lepidoptères en Chine. (4)

L'institut de la protection des plantes de Belgrade a par ailleurs mis en évidence un autre effet qui est l'effet ovo-larvicide. (4)

Enfin pour la lutte Anti-acridienne au Maroc en 1988, le département de la protection des végétaux a pu observer pour des traitements de 5 à 7,5 g de m.a/ha pour les larves et de 10 à 12,5 de m.a/ha pour les adultes de Schistocerca gregaria (criquet pèlerin) qu'il y'avait 100% de mortalité 24 heures après l'application en plein champ. (5)

D'autres études ont porté sur la sensibilité de la mouche domestique à la deltaméthrine, sachant que cette mouche Musca domestica.L est résistante aux insecticides organochlorés et organophosphorés.

Les résultats de ces expériences ont prouvé qu'il n'existait pas de résistance croisée entre la deltaméthrine et les organophosphorés, mais sans garantie aucune, en cas d'emploi à doses massives, que Musca domestica.L ne développerait pas de résistance à la deltaméthrine. (6)



Enfin à titre indicatif, nous pouvons joindre un tableau mettant en évidence la puissance insecticide de la deltaméthrine par rapport à d'autres insecticides.

Tableau I - Doses pratiques d'utilisation en agriculture de différents insecticides. (4)

I	Insecticides	Doses pratiques d'utilisation I en agriculture ( g/ha )	I
I			I
I			I
I			I
I	Organochlorés : DDT	1000 à 2000	I
I			I
I	Lindane	250 à 600	I
I			I
I			I
I	Organophosphorés : parathion	250 à 800	I
I			I
I			I
I	Carbamates : carbaryl	750 à 1500	I
I			I
I			I
I	Pyréthrinoïdes : perméthrine	50 à 250	I
I			I
I	deltaméthrine	5 à 17.5	I
I			I

Les doses pratiques d'utilisation de la deltaméthrine sont tellement faibles que cela semble réduire les risques de contamination de l'environnement.

### 3.2- Action sur les plantes traitées :

---

La deltaméthrine étant liposoluble, elle s'adsorbe sur les parois du végétal (riches en lipides), elle résiste ainsi au lessivage, et comme sa tension de vapeur est faible, elle résiste également à l'évaporation. Par là-même, elle présente l'avantage de rester performante longtemps. (4)

De nombreux essais réalisés en laboratoire ou en plein champ, ont montré que la deltaméthrine ne présente pas de caractère phytotoxique (4).

### 3.3- Action sur les insectes non visés par les traitements :

---

Tout produit phytosanitaire doit présenter une certaine selectivité par rapport au milieu.

Ainsi de nombreux essais ont été réalisés pour la deltaméthrine, tant sur des insectes d'importance économique telles que les abeilles, que sur des déprédateurs telles que les coccinelles et les araignées,

#### 3.3.1- Action sur les abeilles :

---

Les abeilles sont utiles à l'économie pour deux raisons. La première c'est qu'elles produisent du miel, la seconde c'est qu'elles sont les meilleurs pollinisateurs, c'est à dire que lorsqu'elles sont mises dans des ruches en bordure d'un champ de culture (colza par exemple), leur butinage va servir la pollinisation et donc augmenter les rendements de cette culture.

C'est pour cela que les chercheurs se sont particulièrement penchés sur la toxicité de la deltaméthrine vis à vis des abeilles.

De 1978 à 1986, Florelli et ses collaborateurs (7) ont réalisés des

essais pour le compte de la société Roussel-Uclaf, en station expérimentale en plein champ, et en grandes parcelles en traitements aérien.

Les résultats ont prouvé que la deltaméthrine ne portait pas atteinte à la production de miel et de pollen, ni ne changeait l'évolution des ruches.

Que ce soit sur les culture ou dans les ruches, pour des doses variant de 5 à 12,5 g de m.a/ha, il n'est observé aucune mortalité anormale. Par contre lorsque les traitements sont faits sous tunnel, les mortalités observées sont très importantes. Les résidus trouvés sur les abeilles mortes sont très faibles, au maximum de 0,02 p.p.m, or la DL50 de la deltaméthrine sur abeilles est évaluée à environ 0,6 p.p.m. (7).

A été observé également, un effet répulsif qui dure 1 à 5 heures selon les méthode d'expérimentation mais qui n'a aucune incidence sur la fécondation et le rendement du colza, c'est à dire que le comportement de butinage des abeilles est très peu modifiés jusqu'à la dose de 17,5 g de m.a/ha.

Enfin l'évolution des ruches et leur production ne sont pas modifiées meme jusqu'à la dose de 35 g de m.a/ha et aucun résidu n'est retrouvé dans le miel ou dans le pollen pour des limites de detection respectives de 0,005 mg/kg et 0,01 mg/kg. (7)

D'autres essais ont été réalisés, dont ceux des Pays-Bas (J. Van Steen et J.J Van Eynde, 1983/84) et de la R.F.A (société Hoeschst et Professeur Stute, de 1977 à 1985), qui ont tous révélé la selectivité de la deltaméthrine vis à vis des abeilles. (7)

### 3.3.2- Action sur d'autres insectes :

Des essais en laboratoire et en plein champ à court et moyen termes ont prouvé que la deltaméthrine est beaucoup plus active sur les ravageurs que sur les autres groupes d'arthropodes non ciblés. (8)

On observe cependant un effet dépressif pour certaines familles

d'araignées (Lycosidae, Erigonidae), et certains diptères prédateurs (Empididae, Dolichopodidae), mais qui n'excèdent pas quatre semaines. (8)

D'autre part, le traitement n'a pas de répercussions sur la faune de la parcelle l'année suivante. (8)

### 3.4- Action sur les organismes terricoles :

---

Les organismes terricoles ont un rôle capital dans le maintien des qualités physico-chimiques et biologiques d'un sol.

Si les produits phytosanitaires employés pour la protection des cultures sont toxiques pour les organismes terricoles, il en résulte un appauvrissement du sol.

#### 3.4.1- Action sur la faune terricole :

---

Des essais ont été effectués sur deux espèces de lombric et sur des limaces ( Agriolimax ).

La deltaméthrine est introduite dans le sol à une dose de 12,5 g de m.a/ha, et aucune mortalité n'est observée 28 jours après les traitements sur lombric. (7)

Les limaces sont nourries de feuilles de laitue traitées à 50 g de m.a/ha, et on observe une mortalité de 8% seulement. (7)

La deltaméthrine n'est pas dangereuse pour la faune terricole d'autant plus que l'effet-écran de la végétation ne permet pas le passage de doses aussi importantes dans les sols.

#### 3.4.2- Action sur la population microbienne des sols :

---

Un essai a été mené par incorporation de deltaméthrine dans le sol à une concentration de 0,5 P.P.M .

Les résultats prouvent qu'il n'y a aucun effet sur la nitrification, et qu'il n'y a pas inhibition de l'activité des hydrogénases et des uréases. Enfin, il y'a augmentation de la consommation en oxygène, ce qui ferait tendre à dire que les microorganismes dégradent la deltaméthrine. (9)

### 3.5- Action sur le milieu aquatique :

Les premiers essais effectués en laboratoire ont prouvé que la deltaméthrine est toxique vis à vis des organismes aquatiques et en particulier des poissons.

Sur les poissons, on observe des CL50 de 1 à 4 mg/l et cette toxicité apparaît dès les premières heures du traitement. (10)

Sur les autres organismes aquatiques, des essais ont été menés et tendent à prouver qu' hormis les arthropodes qui accusent une sensibilité élevée, les batraciens et les mollusques sont beaucoup moins sensibles que les poissons. Ainsi on observe sur huître (*Crassostrea virginica*) une CL50 de 480 mg/l, et sur larves de crapaud (*Bufo bufo*) une CL50 de 37,2 mg/l. (10)

Cependant les essais menés en milieu extérieur n'ont pas du tout donné les mêmes résultats.

En Angleterre et au Canada, les applications sur mares à une dose de 10 g/ha n'ont donné aucune mortalité de poissons. (7)

Au Brésil, en Indonésie, et à Taïwan, des essais menés sur rizières n'ont donné aucune mortalité sur les poissons et aucun effet sur leur reproduction, et ceci malgré l'emploi d'une dose allant jusqu'à 18,75g /ha de deltaméthrine. (7)

Enfin, en France, en Côte d'Ivoire et en Hongrie des essais pour lutter contre les moustiques près des rivières ont prouvé que pour des doses allant jusqu'à 15 g/ha, il n'y avait aucune mortalité sur poissons et aucun effet sur leur reproduction. (7)

Un autre essai a été mené sur larves de moustiques (*Aedes nigromaculis*) et l'effet sur deux espèces de poissons *Gambusia affinis* et *Gambusia macularius* a été étudié. Cet essai tend à dire que si la deltaméthrine est utilisée à doses normales, *G. affinis* et *G. macularius* ne sont pas affectés, et ni leur productivité, ni leur croissance ne

ne sont modifiées, (12)

Enfin des observations sur mollusques en milieu extérieur après application d'une dose de 50 g de m.a/ha n'ont donné aucune mortalité, (7)

La deltaméthrine ne présente donc pas de caractère toxique vis à vis du milieu aquatique car elle est utilisée à de faibles doses, elle est pratiquement insoluble dans l'eau, ce qui rend sa mobilité dans le sol nulle, et qui fait qu'elle résiste au lessivage, (12)

D'autre part, elle est rapidement dégradée dans l'eau et métabolisée par les poissons, (12)

Enfin, les facteurs du milieu interviennent également et ceci par l'effet écran de la végétation qui empêche le passage de doses importantes de deltaméthrine dans les eaux, et aussi par la forte dilution dans d'importants volumes d'eaux, (12)

On peut alors conclure que la deltaméthrine, dans ses applications pratiques normales, n'est pas dangereuse pour le milieu aquatique.

### 3.6- Action sur les animaux à sang chaud et l'homme :

---

Pour qu'un produit phytosanitaire puisse être utilisé sur cultures, il est nécessaire au préalable de vérifier qu'il possède une grande marge de sécurité pour les animaux à sang chaud et l'homme.

De nombreuses études ont été menées dans ce cadre pour la deltaméthrine.

Ainsi au cours d'un essai pour déterminer la toxicité aiguë par voie orale chez la souris et le rat, lorsque la deltaméthrine est solubilisée dans le polyéthylglycol PEG 200 ou dans l'huile de sésame, on a observé des DL50, pour la souris entre 15 et 25 mg/kg et pour le rat entre 50 et 170 mg/ha, (13)

Cependant, lorsque la deltaméthrine est solubilisée dans l'eau, la DL50 est supérieure, chez le rat, à 5000 mg/kg. (d'après C.R. Worthing in « Pesticide Manual »), 1983).

Une autre étude pour la deltaméthrine de la DL50 par voie percutanée chez le lapin a montré l'apparition sur la zone traitée de la peau, d'un important érythème accompagné d'œdème, et au bout de quelques jours, la peau s'est desséchée et épaissie pour former une croûte épaisse. (17)

Toutefois l'essai mené dans les mêmes conditions avec la matrice de la formulation commerciale de la deltaméthrine, le Décis, a fourni des résultats identiques.

Les auteurs concluent que l'irritation cutanée est due au solvant et non à la matière active. Il n'y a pas eu de mortalité, ce qui signifie que la deltaméthrine n'intoxique pas par contact les animaux à sang chaud. (14)

Chez les oiseaux, la DL50 aiguë orale de la deltaméthrine dépasse 1000 mg/kg pour les perdrix, et dépasse 5000 mg/kg pour les canards. (7)

Par ailleurs, elle ne présente pas d'effets cumulatifs ni toxiques chez la caille japonaise même après absorption de quantités supérieures à 4500 mg/kg. (15)

En Chine populaire, la deltaméthrine est utilisée en grande quantité sur cotonnier. Les ouvriers agricoles ont ressenti après une journée de traitement, des irritations et des brûlures sur l'épiderme exposé, ainsi que des nausées, maux de tête et anorexies. (16)

Les travaux placés sous la direction du Professeur He Fensheng à ce propos ont conclu que l'exposition prolongée sans protection conduit à des contractions musculaires et à des convulsions, c'est à dire que la deltaméthrine a un effet neurotoxique sur le manipulateur. Mais l'enquête menée sur le terrain a prouvé que si les règles de protection et de sécurité sont respectées il n'y a plus d'effet d'irritations, ni d'intoxications même légères. (16)

Enfin la deltaméthrine présente une marge de sécurité pour l'homme et les animaux à sang chaud qui est due à deux facteurs principaux:

-La peau des animaux à sang chaud possède une couche kératinisée

(scléroprotéine), que la deltaméthrine ne peut pénétrer, et elle ne peut alors pas se retrouver dans le sang.

-Les enzymes dégradent la deltaméthrine, par coupures de la liaison ester pour les estérases, et les hydroxylases du foie jouent également un rôle dans la détoxification. (7)

On appelle coefficient de sécurité d'un pesticide, le rapport:

$$\frac{\text{DL50 sur rat}}{\text{DL50 sur mouche domestique}}$$

Plus ce rapport est élevé, plus le pesticide a une marge de sécurité importante pour l'homme et les animaux à sang chaud.

Nous allons considérer un tableau donnant les coefficients de sécurité de différents pesticides dont la deltaméthrine, ce qui nous permettra d'avoir une idée de sa toxicité vis à vis des animaux à sang chaud comparativement à d'autres produits.

Tableau II - Coefficient de sécurité de différents pesticides. (7)

Produits	DL50 sur mouche domestique (µg/g) (*)	DL50 aiguë orale chez le rat (mg/kg) (**)	Coefficient de sécurité
Organochlorés : D.D.T	10,0	113	11,3
Organophosphorés: Malathion	56,0	2800	50,3
: Fenitrothion	5,6	800	143,0
Carbamates : Diméthoate	0,9	500	555,5
Pyréthrines naturelles	10,0	584 à 900	74,2
Pyréthrinoides: Perméthrine	0,833	430	516
Alphaméthrine	0,059	79	1339
Deltaméthrine	0,025	135	5400



( \* ) Ces valeurs ont été déterminées par le laboratoire d'entomologie du centre de recherches de biologie appliquées ( C.R.B.A ) de Roussel-Uclaf à Marseille, France.

( \* \* ) Ces valeurs des DL50 chez le rat correspondent à celles indiquées pour le produit technique correspondant dans l'ouvrage de C.R. Worthing << Pesticide Manual >> 7ème édition, Novembre 1983.

La deltaméthrine n'est pas dangereuse pour l'homme et les animaux à sang chaud.

En fait, la deltaméthrine est dégradée dans l'environnement ou métabolisée par les êtres vivants ainsi que nous allons le voir de suite.

#### 4- DEGRADATION ET METABOLISATION DE LA DELTAMETHRINE :

---

De nombreux pesticides posent des problèmes de rémanence dans les sols ou d'accumulation dans les tissus des êtres vivants, provoquant ainsi des effets toxiques à long terme pour l'environnement.

L'étude de la dégradation et de la métabolisation de la deltaméthrine revient donc à chercher si elle ne présente pas de tels inconvénients pour l'environnement, et de nombreux essais ont porté tant sur la photodégradation que sur la métabolisation par les êtres vivants.

#### 4- Photodégradation de la deltaméthrine

---

La photolyse de la deltaméthrine sous radiation ultra-violettes dans différents solvants est le résultat de trois principales voies de dégradation :

- Rupture de la liaison 1 - 3 du cyclopropane.
- Coupure de la liaison O - C benzylique.
- Rupture de la liaison ester.

Chaque produit primaire de la dégradation peut subir à son tour clivages et réarrangement ainsi que le montre la figure 1. Vingt-cinq produits de dégradation ont pu être identifiés. (17)

Des essais réalisés pour déterminer la toxicité aiguë des produits de dégradation de la deltaméthrine sur souris par voie intrapéritonéale ont montré qu'il étaient moins toxiques qu'elle. (17)

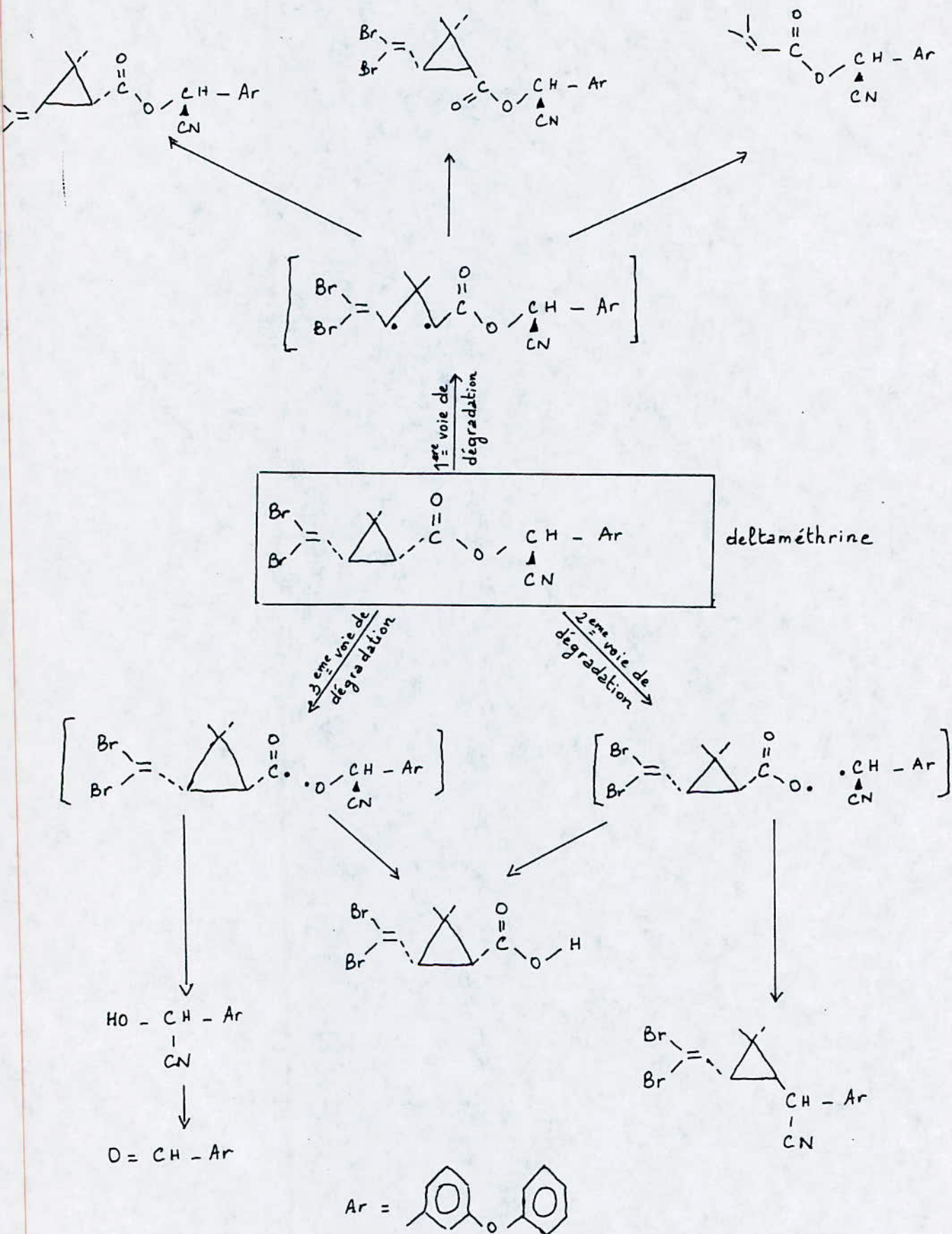


figure-1 : Photodégradation de la deltaméthrine (17)

#### 4.2- Dégradation de la deltaméthrine dans les sols

---

De nombreux pesticides posent des problèmes de rémanence dans le sol, ceci pouvant présenter de graves conséquences sur son équilibre physico-chimique et biologique.

Des essais menés en laboratoire, par marquage radioactif au carbone 14 sur le carbone méthyle ou sur le carbone benzylique, ont montré que pour 10 mg de deltaméthrine par kg de sol et après 180 jours de suivi, le niveau des résidus en C14 n'excédait pas 19 % de la dose initiale appliquée. (18)

Une autre remarque est que la dégradation de la deltaméthrine survient beaucoup plus vite lorsque l'on travaille sous des conditions d'aérobiose. (18)

La population microbienne croît d'autant que la deltaméthrine se dégrade, ce qui signifie qu'elle joue un rôle dans sa biodégradation.

La dégradation survient dans un premier temps par hydrolyse de la liaison ester, suivie dans un second temps par la formation de produits d'oxydation.

Un des produits de la dégradation de la deltaméthrine a pu être identifié comme étant l'acide 3( 2,2- dibromovinyl ) 2,2- diméthylcyclopropane carboxylique. (18)

#### 4.3- Métabolisation de la deltaméthrine chez les animaux à sang chaud

---

L'accumulation d'un pesticide dans les tissus vivants provoque à long terme une intoxication chronique.

L'étude de la métabolisation de la deltaméthrine chez les animaux à sang chaud permet de déterminer si celle-ci s'accumule, ou si elle se dégrade et est totalement éliminée.

Dans ce contexte, de nombreux essais ont été réalisés sur les rats et les souris tant in vivo qu'in vitro.

#### 4.3.1- Test de biodégradation in vitro chez la souris.

Cette biodégradation est suivie par marquage radioactif au carbone 14 sur le carbone porteur de deux atomes de brome, sur le carbone benzylique et sur le carbone du groupe nitrile, ainsi que le montre la figure 2.

La molécule de deltaméthrine subit des hydroxylations sur le méthyle trans aux substituants des carbones C1 et C3, sur le sommet aromatique 4' et sur le sommet 5. Ces positions sont signalées sur la figure 2. (19)

Cependant, lorsque l'hydrolyse précède les oxydations elle touche non pas le méthyle-trans mais le méthyle-cis.

La partie aromatique évolue vers l'aldéhyde après clivage de la fonction ester, puis vers l'acide phénoxybenzoïque. (19)

Les résultats obtenus évaluent à :

- 28 % la deltaméthrine métabolisée par les estérases.
- 41 % la deltaméthrine métabolisée par les oxydases.
- 75 % la deltaméthrine métabolisée par les deux types d'enzymes.

(19)

Cependant, les enzymes microsomiques du foie des souris métabolisent moins rapidement la deltaméthrine que les autres pyréthrinoides. (20)

On attribue ceci à trois facteurs : le premier c'est que la copule alcoolique de la deltaméthrine est secondaire, le second

c'est que l'acide a une configuration cis, et le troisième c'est la présence des deux atomes de brome. (20)

#### 4.3.2- Tests de biodégradation in vivo chez les rats et la souris

Ces tests se font par administration par voie orale de deltaméthrine méthrine marquée au carbone 14 dans les positions indiquées plus haut, à des rats. Les doses varient entre 0,64 et 1,6 mg/kg, et on mesure la radioactivité excrétée dans les fèces et les urines durant huit jours.

On constate que l'élimination est rapide : elle atteint 99 % au bout des huit jours. (17)

Au huitième jour, on mesure la radioactivité résiduaire dans divers organes et liquides biologiques.

On constate qu'on la retrouve, (21)

- Dans les graisses, pour le carbone dibromé.
- Dans les graisses et le sang pour le carbone benzylique.
- Dans l'estomac et la peau pour le carbone nitrile.

Les métabolites identifiés conduisent à deux voies principales de dégradation chez les rats, la première étant l'hydrolyse de l'ester, et la seconde étant l'hydroxylation du sommet aromatique 4', et à trois processus secondaires, hydroxylation en 5 et 2', et sur le méthyle trans. (21)

chez la souris, on observe les mêmes résultats sauf que moins de deltaméthrine est excrétée sans dégradation et plus de produits sont hydroxylés en 5 et 2' et sur le méthyle trans.

Enfin, la deltaméthrine semble agir sur le cerveau de la souris même à très faibles doses. (21)

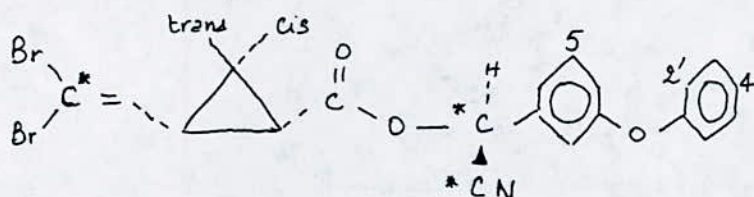


figure 3 - Emplacement des marquages au carbone 14 et points de transformation de la deltaméthrine ( extrait de "Monographie de la deltaméthrine" )

#### 4.4- Métabolisation de la deltaméthrine chez les insectes.

---

L'étude du métabolisme et de la dégradation de la deltaméthrine chez les mouches domestiques par incubation ou en nourrissant les larves a conduit dans un premier temps à observer une debromuration ( qui ne peut être processus enzymatique étant donné sa rapidité ), puis dans un second temps une hydrolyse par les estérases. (22)

Cependant, l'activité insecticide est conservée par l'atteinte du système nerveux qui provoque la mort de l'insecte. (22)

#### 4.5- Métabolisation de la deltaméthrine chez les plantes.

---

Des feuilles de plantes de coton poussant en plein champ ou sous-serres, sont traitées par de la deltaméthrine de 0,04 à 0,33 u.g/cm<sup>2</sup> et marquée sur un des carbones précités au carbone 14.

On constate que la deltaméthrine est éliminée rapidement sur les feuilles, (90 % en 5 semaines), par contre les métabolites radioactifs persistent à 30 % au bout de 5 semaines. (23)

On a pu constater la superposition de 2 processus de dégradation, le premier étant la photolyse par la lumière du soleil, tel que montré dans la figure 1, et le second étant le processus similaires à la métabolisation observée chez le rat et la souris. (23)

Cette métabolisation n'entraîne pas de racémisation du centre benzylique, et donc il n'y a pas perte de 50 % de l'activité insecticide. (23) cticide. (23)

On peut conclure que la dégradation de la deltaméthrine s'opère bien dans l'environnement, et que dans les conditions normales d'utilisation, elle ne risque pas de s'y accumuler. Toutefois, la deltaméthrine comme toute substance synthétique, ne se dégrade pas complètement. On la retrouve alors à l'état de traces sur les zo-

nes traitées le soucis des chercheurs a été de doser ces résidus dont les niveaux sont souvent faibles, ainsi que nous allons le voir par la suite.



## 5- LES RESIDUS DE DELTAMETHRINE: NIVEAUX ET DOSAGES

---

De nombreuses études ont été réalisées pour évaluer le niveau des résidus de deltaméthrine sur différents substrats, et plusieurs méthodes de dosage ont été mises au point.

### 5.1- Résidus de deltaméthrine observés pour différents substrats

---

Des études portant sur la persistance et la distribution de la deltaméthrine chez les oiseaux ont été réalisées.

Ainsi, chez les poules pondeuses les résidus ont été mesurés pendant 14 jours après une administration orale de 10 mg/kg de poids corporel, et ceci dans divers organes, liquides biologiques et les oeufs. (24)

Les résidus n'excédaient pas 0,1 p.p.m après 14 jours dans les graisses, le sang, les reins, le foie, les ovaires et la peau, exceptés dans le coeur où ils atteignaient 0,25 p.p.m et dans le cerveau où les niveaux restaient très élevés, environ 4 p.p.m. (24)

Dans les oeufs, la deltaméthrine n'était plus détectable au bout 10 jours. (24)

D'autres études portant sur l'accumulation et l'élimination de la deltaméthrine chez la caille japonaise, (25), ont conduit à des résultats similaires. Malgré les doses administrées (0,2 et 1 p.p.m/jour pendant 34 jours), les résidus observés n'excédaient pas 0,5 p.p.m et se situaient préférentiellement dans les graisses des animaux. (25)

Des études sur les plantes cultivées ont aussi été réalisées dans ce cadre.

Ainsi, sur les laitues pour des traitements à 12,5 g de m.a/ha et 25 g de m.a/ha, on observe des résidus atteignant respectivement 26 et 56 %, trois semaines après les traitements. Les auteurs concluent à une persistance du produits. (26)

Cependant les travaux d'Hascoet et André (27) démontrent que lorsque le produit est utilisé en applications foliaires, le niveau des résidus n'excèdent pas les 10 p.p.b , ce qui peut être considéré comme négligeable.

Enfin, un tableau a pu être dressé donnant le niveau des résidus pour divers groupes de végétaux. (27)

Tableau III- Niveau de résidus de deltaméthrine chez les végétaux cultivés sept jours après traitement ( extrait de la revue "Archives of environmental contamination and Toxicology")-1985

Groupe d'aliments	Résidus au bout de 7 jours ( p.p.m )
Céréales et huiles végétales	< 0,01
excepté : soja	0,8
mais	0,1
Fruits	< 0,2
Légumes	< 0,05
excepté : laitue	0,6
épinard	0,3

En fait, toutes les recherches s'accordent à conclure, que pour les denrées consommables, le niveau des résidus de la deltaméthrine est fortement diminué par le lavage, l'épluchage, la cuisson et la transformation industrielle. Elle ne présente alors aucun risque pour le consommateur. (29)

La dose journalière admissible qui a été adoptée pour la deltaméthrine taméthrine, par l'OMS et la FAO est de 0,01 mg/kg/jour.

Ce qui signifie que la limite maximale de résidus de deltaméthrine est 1,5 mg/kg de poids corporel (ou 1,5 p.p.m). (7)

On voit bien alors que la marge de sécurité pour le consommateur est très grande puisque les résidus sont nettement plus faibles que cette valeur. (7)

Cependant, il est nécessaire de doser tous les résidus de pesticides quelle que soit leur nature, car l'introduction dans l'environnement d'une substance qui n'est pas naturelle peut toujours provoquer des déséquilibres même si à priori, on ne les détecte pas.

## 5.2- Dosage des résidus de deltaméthrine :

---

Etant donné le niveau des résidus, on peut comprendre que les chercheurs aient eu le souci de rechercher des méthodes de dosages très performantes et hautement sensibles.

Il existe à ce jour, trois grands types de méthodes de dosages de la deltaméthrine: la chromatographie sur couche mince, (C.C.M), la chromatographie phase gazeuse (C.P.G), et la chromatographie.

### 5.2.1- La chromatographie sur couche mince : C.C.M

---

Elle est surtout appliquée à l'identification de la deltaméthrine. Elle a été en particulier utilisée pour identifier les métabolites lors de l'étude de la métabolisation de la deltaméthrine.

Il faut une chromatoplaque de silicagel 60F-254 de 0,25 mm d'épaisseur.

De nombreux solvants d'élution ont été préconisés: (n-hexane, éther diisopropylique 8:2 v/v), (30), (butanol, acide acétique, eau 6:1:1 v/v) et (benzène saturé en acide formique, éther 10:3 v/v) (21), ainsi que (hexane, benzène 2:8 v/v) (31).

Le seuil de détection par cette méthode est de l'ordre du  $\mu\text{g}$ , et la révélation peut se faire en pulvérisant des réactifs tels que

l'acide sulfurique H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou le réactif de Deniges, toutefois il est recommandé de la faire par une lampe ultra-violette.

### 5.2.2- La chromatographie en phase gazeuse: C.P.G

---

La chromatographie en phase gazeuse est la plus largement utilisée pour le dosage des résidus de deltaméthrine, elle nécessite toutefois une préparation des échantillons à doser ( extraction et purification ), mais aussi une trans-estérification permettant d'abaisser le point d'ébullition de la molécule et ceci grâce à une solution de potasse méthanolique. (32)

Enfin la chromatographie utilise un chromatographe équipé d'un détecteur à capture d'électrons. Les colonnes préconisées sont les colonnes de verres garnies de support Gas chrom Q 100/200 mesh imprégné de 5 % de phase stationnaire SE 30. (32)

On utilise également des colonnes remplies de OV 210 ou 225, (27), ou encore de OV 101 à 3 % sur des supports classiques tels que le chromosorb, (33).

Les températures de l'injecteur et du détecteur sont en générale élevées, supérieure à 200°C, parfois proches de 300°C, et la température du four est aux environs de 150°C. (34)

Le gaz vecteur largement utilisé est l'azote, cependant de récentes études tendent à démontrer que le mélange argon-méthane ( 95:5 ) doublait la sensibilité du détecteur. (35)

Dans de telles conditions, le seuil de détection est de l'ordre de 0,001 ng p.p.b, c'est à dire que 0,001 ng peuvent être détectés. (27)

### 5.2.3- La chromatographie liquide haute performance :C.L.H.P

---

Jusqu'à là, la chromatographie liquide haute performance n'a guère été utilisée dans l'analyse quantitative de la deltaméthrine. Elle présente l'avantage de séparer la deltaméthrine de son isomère (R).

Les différents essais réalisés en C.L.H.P ont mis en évidence plusieurs groupes de solvants d'élution recommandés pour divers types de colonnes.

Ainsi, pour une analyse en polarité de phase normale avec une colonne Micropak Si 10 le solvant d'élution préconisé est un mélange de solvant purs: hexanépentane-éther diéthylique (280:113:7) v/v, (36), ou alors pour une colonne Lichrosorb Si 60, le solvant préconisé est :n-hexane éther diisopropylique (93:7) v/v. (37)

Par contre pour une analyse en polarité de phase inversée avec une colonne Lichrosorb greffée au R.P-8, le solvant d'élution recommandé est: acétonitrile-acide sulfurique à 1 % (70:30) v/v. (37)

Le détecteur utilisé est un spectrophotomètre U.V à longueur d'onde variable, et on se place à une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption de la deltaméthrine éluée avec le solvant choisi. Dans de telles conditions, les temps de rétention n'excèdent pas souvent 10 minutes. Quant au seuil de détection, aucune application ne semble avoir été réalisé en C.L.H.P.

## 6- C O N C L U S I O N

La deltaméthrine est donc l'un des insecticides les plus puissants actuellement connus. Mais si son activité insecticide est excellente, en revanche sa faible toxicité pour les êtres vivants non ciblés par les traitements et les animaux domestiques la rend d'autant plus intéressante.

Les nombreuses études réalisées tendent à dire que la deltaméthrine est un insecticide qui ne pose ni problème d'accumulation dans l'environnement, ni problème de toxicité pour les différents écosystèmes.

Elle est rapidement dégradée et métabolisée, et présente des résidus tellement faibles qu'un pays tel que la France autorise les traitements sur culture le jour même de la récolte! (7)

Enfin, les méthodes de dosage de la deltaméthrine qui ont été mises au point sont très performantes et permettent d'atteindre des valeurs de résidus de l'ordre du p.p.b, ce qui permet un contrôle très sévère.

Toutefois, en Algérie, la deltaméthrine n'est pas homologuée, et son utilisation au cours de la lutte antiacridienne à titre expérimental ne semble pas avoir été réalisée dans les conditions recommandées par le fabricant. On ne sait donc pas si les zones traitées ont été contaminées, et si oui dans quelles mesures cette contamination s'est produite, d'où l'intérêt du travail que nous avons réalisé et que nous allons présenter.

\*\*\* DEUXIEME PARTIE \*\*\*

\*\*\* PARTIE EXPERIMENTALE \*\*\*

Notre partie expérimentale comporte deux études qui ont été menées simultanément.

- La première a porté sur la mise au point d'une méthode d'analyse de la delatméthrine par C.L.H.P

- La seconde a porté sur la mise au point d'une technique d'extraction de la deltaméthrine sur café et sautrelles, puis sur l'analyse des échantillons extraits ainsi obtenus par C.L.H.P.

Dans un soucis de logique, nous avons pensé qu'il serait préférable de présenter d'abord la première étude dans la mesure où l'analyse des échantillons extraits qui constitue une application.



1- ESSAI DE MISE AU POINT DE LA METHODE D'ANALYSE DE LA  
DELTAMETHRINE PAR LE C.L.H.P

La première phase de notre travail a consisté à rechercher les conditions optimales de séparation et de détection par Ultra-violet de la deltaméthrine en chromatographie liquide haute performance.

Ainsi avons-nous tout d'abord, enregistré le spectre 4 V de la deltaméthrine dans le solvant acétonitrile pour déterminer la longueur d'onde d'absorption maximal. Par ailleurs, l'enregistrement I.R d'une pastille de deltaméthrine dans le bromure de potassium a permis de contrôler le degré de pureté de notre échantillon.

Enfin la détermination des conditions opératoires s'est faite par tâtonnement jusqu'à trouver un seuil de détection optimal.

Après quoi, nous avons tracé la courbe d'étalonnage de la deltaméthrine en solution dans l'acétonitrile en C.L.H.P.

1.1- Caractéristique spectrales de la deltaméthrine :

- Spectre U.V :

L'enregistrement du spectre U.V s'est fait sur un spectrophotomètre BECKMAN model 35

Le spectre de la deltaméthrine à 1 mg/l dans l'acétonitrile fournit un maximum d'absorption à 220 nm. Mais à 230 nm déjà, l'absorption de la deltaméthrine est grande.

Nous remarquons aussi dans ce spectre, la présence de quatre bandes d'absorption de faible intensité vers 266 nm, 260 nm, 254 nm, et 248 nm probablement dues à des impuretés contenues dans le produit technique à 98 % de pureté.

Ce spectre est donné en figure-3.

- Spectre I.R :

L'enregistrement du spectre I.R s'est fait sur un spectrophomètre I.R Perkin- Elmer 983 G

Le spectre I.R d'une pastille de deltaméthrine à 4,996 % (environ 5 %) dans le bromure de potassium KBr, offre une série de bandes d'absorption dont on notera particulièrement celles dues aux groupements.

- à  $3049\text{ cm}^{-1}$  : la vibration d'allongement de la liaison C-H du noyau aromatique.

- à  $2968\text{ cm}^{-1}$  : la vibration d'allongement de la liaison C-H dans le radical CH<sub>3</sub>.

- à  $1732\text{ cm}^{-1}$  : la vibration d'allongement de la liaison C=O.

- à  $1584\text{ cm}^{-1}$  : la vibration d'allongement de la liaison C-O de l'éther aromatique.

- à  $1487\text{ cm}^{-1}$  : la vibration d'allongement de la liaison C=C du noyau aromatique.

- à  $1375\text{ cm}^{-1}$  : la vibration de déformation de la liaison C-H dans le radical CH<sub>3</sub>.

- entre  $900$  et  $650\text{ cm}^{-1}$  : les vibrations de déformation de la liaison C-H du noyau aromatique.

- à  $645$  et  $546\text{ cm}^{-1}$  : deux vibrations d'allongement de la liaison C-Br.

On notera enfin l'absence de bande d'absorption à  $2230\text{ cm}^{-1}$  due à la vibration d'allongement de la liaison C=N.

Ce spectre est donné en figure-4.

On constate qu'il est très proche du spectre de la deltaméthrine en solution dans le chloroforme trouvé dans la bibliographie (1), et consigné en annexe.



Figure 3- : Spectre U.V de la deltaméthrine en solution  
à 1 mg/l dans l'acétonitrile



Nous avons pu trouver le maximum d'absorption de la deltaméthrine dans l'acétonitrile en U.V, et nous nous sommes assurés du degré de pureté de celle-ci par enregistrement de son spectre I.R et le comparer à un spectre de référence.

Nous pouvons à présent fixer certaines conditions opératoires ainsi que nous allons le voir.

#### 1.2- Conditions opératoires et seuil de détection :

Nous disposons du chromatographe décrit ci-dessus, et nous désirons fixer des conditions de séparation et de détection optimales pour la deltaméthrine.

Nous avons choisi dans un premier temps, sur la base de données bibliographiques, (37), l'acétonitrile comme solvant d'élution.

Le débit de l'éluant a été fixé à 1 ml/mn afin d'une part d'éviter le tassement de la phase stationnaire et l'induction d'une trop grande pression au sein de la colonne, et d'autre part d'avoir un temps de rétention convenable pour la deltaméthrine.

Dans un second temps, nous avons fixé la longueur d'onde à 230 nm, et ceci bien que la deltaméthrine absorbe davantage à des longueurs d'onde inférieures.

En fait, la ligne de base dérivait sitôt que l'on abaissait la longueur d'onde en deçà de 230 nm.

La sensibilité du détecteur évaluée en atténuation du signal a été fixé à 0,64 , et ce, pour les memes raisons de stabilité de la ligne de base.

Nous avons préféré, pour que les analyses s'opèrent avec une intégration correcte de nous placer dans ces conditions opératoires.

Dans ce cas, le temps de rétention de la deltaméthrine est de 3'15", et le seuil de détection atteint 0,2 ng (injection de 20 ul d'une solution à 10 ug/l de deltaméthrine dans l'acétonitrile).

L'efficacité de la colonne pour la deltaméthrine dans les conditions que nous nous sommes fixées, a pu être évaluée.

Celle-ci est en relation avec le nombre de plateaux théoriques ou avec la hauteur équivalente à un plateau théorique.

plus le nombre de plateaux est grand, plus l'efficacité est bonne; au contraire plus la hauteur est petite plus la colonne est considérée comme efficace. (38)

Le nombre de plateaux théoriques est donné par la relation:

$$n = \left( \frac{tr}{d} \right)^2 \cdot 5,545 \quad (38)$$

où:

n est le nombre de plateaux

tr est le temps de rétention du produit à analyser (en mm)

d est la largeur du pic du produit à analyser à mi-hauteur (en mm)

Pour une solution de deltaméthrine à 1 mg/l dans l'acétonitrile, le nombre de plateaux théoriques est :

$$n = 5,545 \left( \frac{16,25}{0,5} \right)^2$$

$$N = 180$$

\* cette valeur est déterminée à partir de la vitesse de déroulement du papier  $v$  de l'enregistreur.

dans notre cas,  $v = 5$  mm/mn, comme le temps de rétention de la deltaméthrine est de 3'15", on trouve  $tr = 5.3,25 = 16,25$  mm.

La hauteur équivalente à un plateau théorique est donnée par la relation :

$$HEPT = L / n \quad (38)$$

où L est la longueur de la colonne (en cm), et dans le cas de la solution de deltaméthrine à 1 mg/l dans l'acétonitrile, nous avons :

$$HEPT = 25 / 180$$

$$HEPT = 0,138 \text{ cm}$$

L'efficacité de la colonne pour la deltaméthrine dans les conditions fixées au préalable est assez bonne.

Dès lorsque les conditions opératoires ont été fixées, il nous a été possible de tracer la courbe d'étalonnage de la deltaméthrine dans l'acétonitrile en C.L.H.P.

### 1.3- Courbe d'étalonnage :

A partir d'une solution mère à 0,1 g/l de deltaméthrine technique dans l'acétonitrile, nous avons procédé à huit dilutions successives.

20  $\mu$ l de chacune de ces solutions sont injectées dans la colonne.

Nous avons choisi des concentrations faibles pour tracer notre courbe d'étalonnage parceque dans toute la bibliographie étudiée, le niveau des résidus de deltaméthrine n'excède pas souvent les 0,1 p.p.m et est parfois proche du p.p.b.

Dans un soucis de reproductibilité des résultats, nous avons répété nos injections deux à trois fois.

L'intégrateur nous a permis d'évaluer les surfaces du pic mais aussi le pourcentage de concentration du produit par rapport aux autres composés qui sont détectés.

Le pourcentage de concentration d'un constituant i est donné par la relation suivante :

$$\% Ci = \frac{Ai}{\text{SOM } Aj} \times 100 ,$$

ceci lorsque le mélange contient j constituants et en considérant le même facteur de réponse du détecteur vis à vis de tous les constituants.

La série de chromatogrammes obtenus est représentée en figure-5, les résultats observés sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau IV- Pourcentages de concentration de deltaméthrine dans les solutions de titre connu, déterminés par C.L.H.P

Concentrations $\mu\text{g/l}$	inj 1	inj 2	inj 3	Moyenne
10	19,290	19,383	/	19,3
20	13,484	10,841	15,599	13,3
50	15,858	21,782	/	18,8
75	23,362	23,149	/	23,25
100	38,740	43,810	37,785	40,1
200	47,848	55,239	/	51,5
500	56,842	56,059	/	56,5
1000	71,775	70,977	/	71,4

La première remarque à faire à propos du tableau des résultats obtenus est que ceux-ci ne présentent pas de linéarité. Ainsi pour une concentration de  $20 \mu\text{g/l}$ , nous observons un  $\%C = 13,3$ , et pour une concentration deux fois et demi supérieure, à savoir  $50 \mu\text{g/l}$ , nous observons  $\%C = 18,8$ .

Nous pouvons expliquer ceci par le fait qu'en réalité notre seuil de détection ne se trouve pas à  $0,2 \text{ ng}$ , mais bien au dessus de cette valeur.



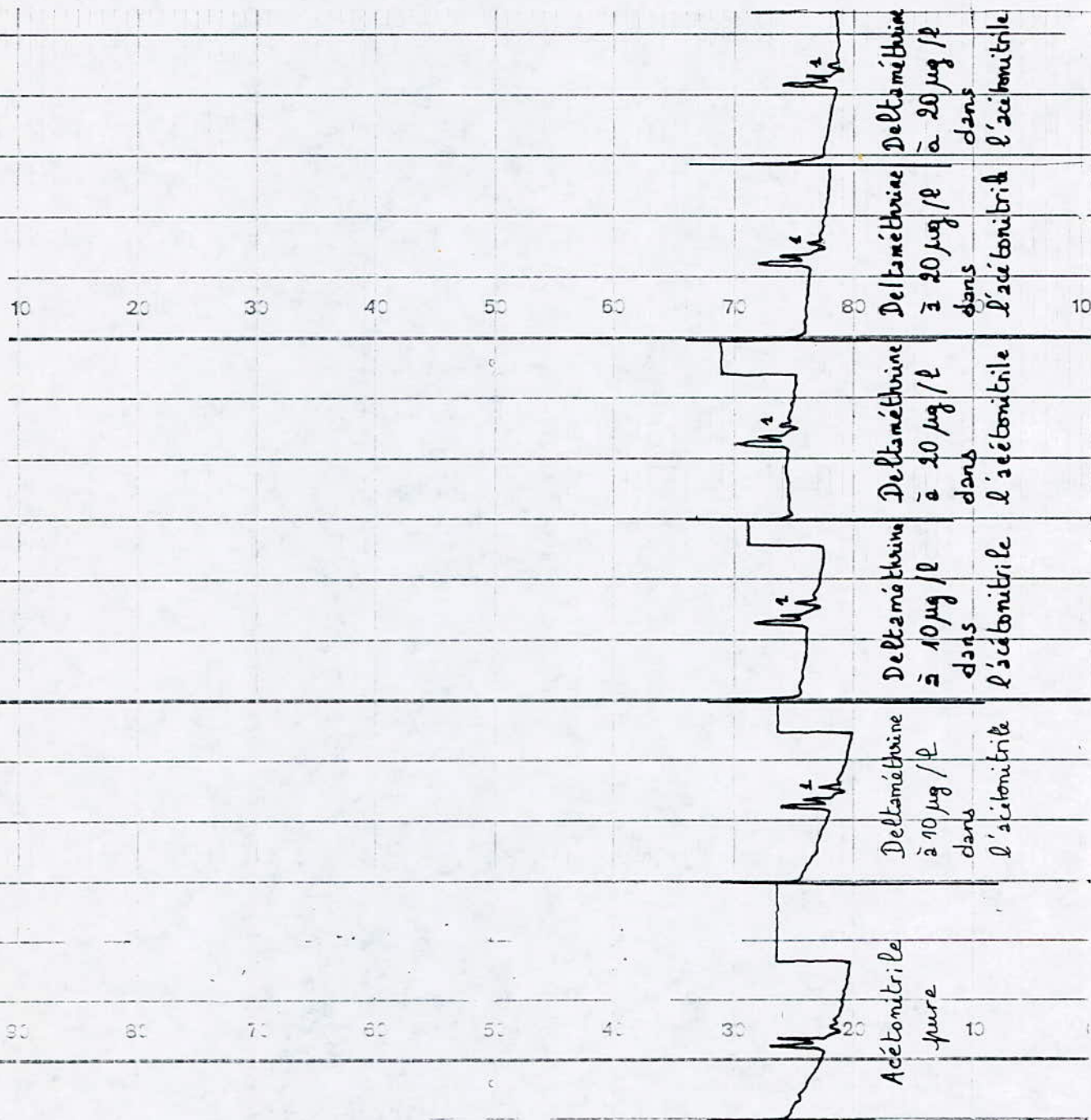


Figure 5 - CHROMATOGRAMME DE LA COURBE

D'ETALONNAGE DE LA DELTAMETHRINE

PAR C.L.H.P ( $\lambda = 230 \text{ nm}$  ;  $A_{\text{det}} = 0,64$  ;

$v_{\text{papier}} = 5 \text{ mm/mn}$  ; débit de l'éluant =  $1 \text{ ml/mn}$ )

(La deltaméthrine est surmontée d'un 1)

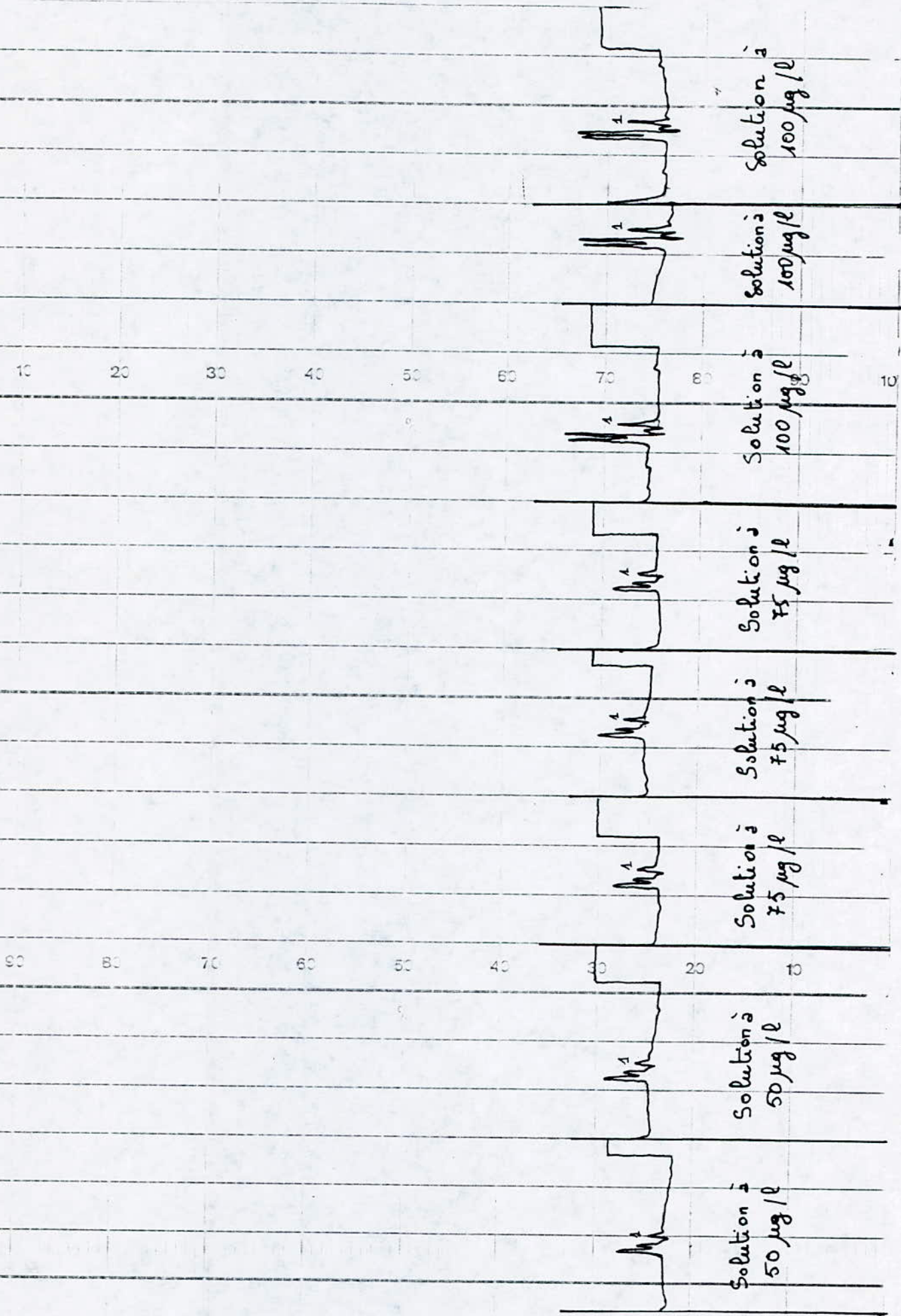


Figure -5- ( Suite du chromatogramme )

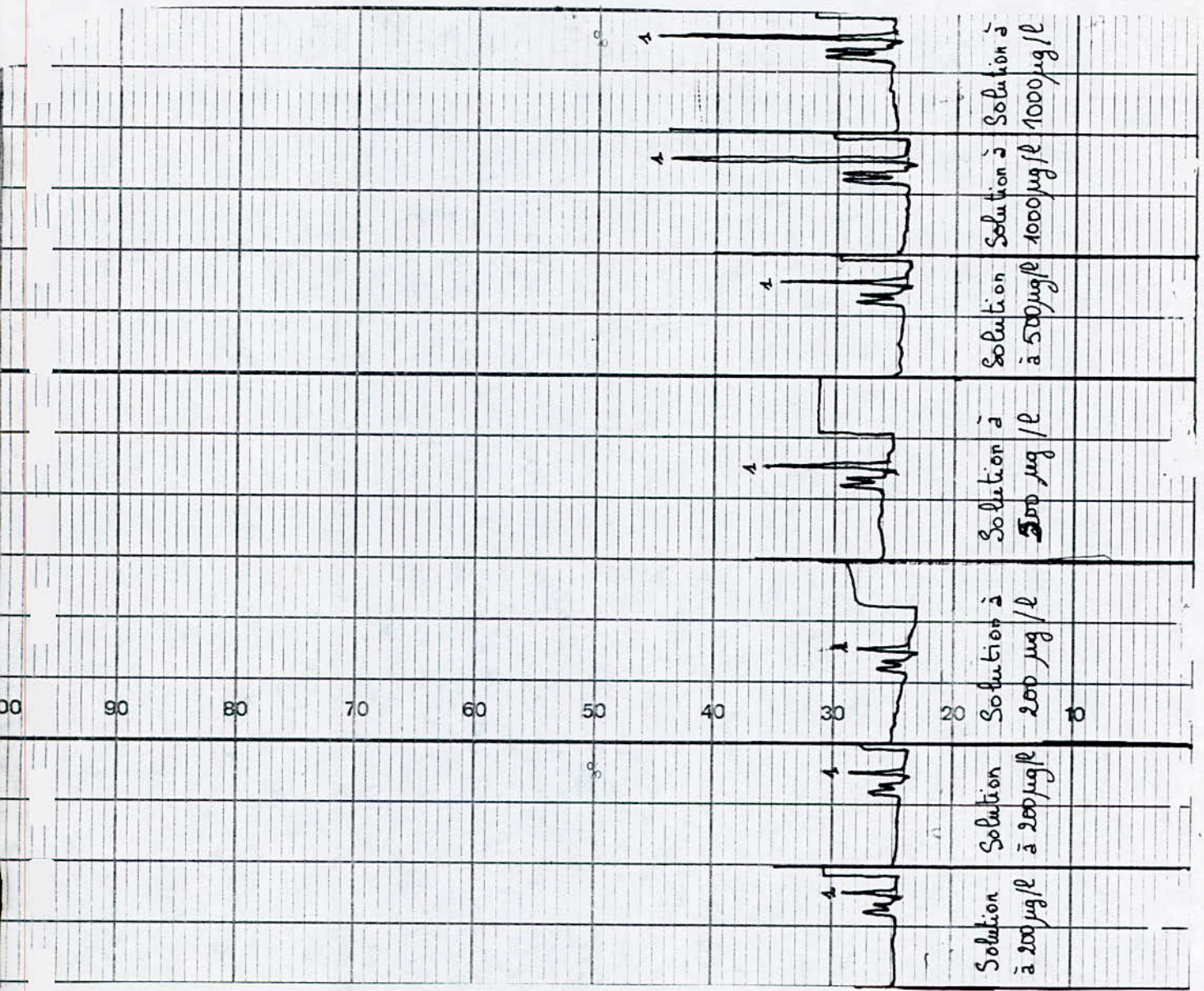


figure -5. (Suite du chromatogramme)

En effet, nous observons une tendance à la linéarité des résultats à partir de la solution de concentration 500  $\mu\text{g/l}$ . Mais c'est encore loin de la linéarité escomptée puisque pour 500  $\mu\text{g/l}$  on observe que  $\%C = 56.5$  et pour 1000  $\mu\text{g/l}$  il est de 71,4.

Dans ce cas, la limite de détection inférieure est au mieux de 10 ng, soit cinquante fois plus élevée que celle que nous supposions.

En fait nous avions pensé que la détection en U.V permettrait d'arriver à analyser quantitativement des concentrations de deltaméthrine de l'ordre de 10  $\mu\text{g/l}$ .

Force nous est de constater, à la lumière des résultats obtenus consignés dans le tableau IV, que l'analyse quantitative de la deltaméthrine par détection U.V en C.L.H.F ne peut pas s'appliquer à des concentrations inférieures au mg/l.

Le seul résultat que peut nous fournir l'analyse de la deltaméthrine par détection U.V, est qualitatif.

Ce mode de détection nous permet uniquement de dire que les solutions préparées contiennent de la deltaméthrine, d'une part par le temps de rétention du pic observé, d'autre part par le fait que la hauteur de ce pic augmente (à partir de 100  $\mu\text{g/l}$ ) au fur et à mesure que l'on injecte des solutions plus concentrées.

Dans le cas où nous voudrions analyser quantitativement pour des concentrations inférieures à 1 mg/l, il serait peut-être judicieux d'utiliser un autre détecteur par exemple, à fluorescence.

Par contre l'analyse quantitative de la deltaméthrine dans une zone de concentrations supérieures à 1 mg/l, pourrait être envisageable, mais dans ce cas elle ne saurait être appliquée à l'évaluation de résidus de deltaméthrine qui sont très faibles.

Il est nécessaire de préciser que lorsque l'on veut faire une analyse quantitative en C.L.H.P, la règle voudrait que l'on utilise un étalon interne adéquat afin de minimiser l'erreur sur la courbe d'étalonnage.

En effet, l'usage très répandu de la méthode de l'étalon interne permet de tracer une courbe d'étalonnage mettant en jeu des rapports de masse et de surface.

Pour une telle courbe, les facteurs correctifs que l'on doit nécessairement apporter se simplifient.

Dans notre cas, l'utilisation du pourcentage de concentration de la deltaméthrine est aléatoire, et ne correspond pas à un rapport de concentrations connues.

Il ne nous a malheureusement pas été possible de nous procurer les étalons préconisés dans la bibliographie, (36) et (37), et malgré l'essai de trois produits similaires à la deltaméthrine par leurs structures chimiques, leurs polarités n'ont pas permis leurs analyses sur la colonne dont nous disposions

Aussi n'avons-nous pas pu appliquer cette méthode pour le tracé de notre courbe d'étalonnage.

Il est également regrettable d'avoir été contraint d'atténuer le signal de la sensibilité de détecteur, mais le bruit de fond prenait une telle importance qu'il aurait été difficile de procéder à une intégration correcte.

À ce propos, il convient de noter que le solvant d'élution n'a pas été dégazé ainsi qu'il aurait été nécessaire de le faire.

Le dégazage du solvant est nécessaire car l'oxygène dissout entraîne des fluctuations de pression au niveau de la pompe, ce qui se traduit par la dérive et l'instabilité de la ligne de base et une augmentation du bruit de fond.

A ce stade, et étant donné les limitations de la détection U.V en C.L.H.P, nous avons songé à essayer notre expérimentation en chromatographie en phase gazeuse avec un détecteur à capture d'électrons.

Le dosage de la deltaméthrine par C.P.G a déjà été fait et a été longuement décrit dans la bibliographie. Nous aurions disposé d'une très bonne base pour notre analyse quantitative.

L'appareillage dont nous disposons était un chromatographe FVE UNICAM série 304 muni de son détecteur à capture d'électrons de source radioactive Ni 63.

La détection de la deltaméthrine qui est une molécule apolaire ne pouvait se faire que dans la mesure où la colonne contenait une phase stationnaire polaire.

Nous avons donc choisi, une colonne capillaire de 25 m de longueur, de phase BF1 équivalente à une OV 101, l'épaisseur du film étant de 0,25  $\mu\text{m}$ , de diamètre intérieur 0,22 mm et de diamètre extérieur 0,33 mm.

La colonne a été conditionnée une nuit à 300°C. Le détecteur à capture d'électrons présentait des signes de contamination, et malgré de multiples nettoyages, nous n'avons pas pu le rendre opérationnel.

En conclusion, il n'est pas possible d'envisager une analyse quantitative en C.L.H.P pour la deltaméthrine étant donné le seuil de détection trouvé, soit 10 ng.

Nous pouvons tout au plus vérifier que les échantillons obtenus après extraction sur café et sautrelles contiennent bien de la deltaméthrine, dans la mesure où les concentrations sont au delà du seuil de détection.

## 2- APPLICATIONS DE LA METHODE A L'ANALYSE DE LA DELTAMETHRINE

---

### EXTRAITE DE CAFE ET DE SAUTRELLES :

---

Notre choix pour l'application de la méthode s'est porté volontairement sur un végétal et un insecte, afin de vérifier si celle-ci était indifféremment applicable à deux types de substrats très différents.

Nous avons procédé à l'extraction de la deltaméthrine dans les substrats préalablement traités, puis après préparation des échantillons nous avons procédé à leur analyse dans les conditions que nous nous sommes fixés.

#### 2.1 - Protocoles expérimentaux :

---

- Café : Simulation de traitement de grains de café dans des conditions de stockage :

1 Kg de café en grains est traité par 1 mg de deltaméthrine. Ceci constitue la dose à appliquer pour une denrée de stockage. (1)

On prélève trois fois 10 g de café traité, le jour de l'application noté J, puis J+1, puis J+3, puis J+7, pour en extraire la deltaméthrine et analyser par C.L.H.P les échantillons ainsi obtenus.

Parallèlement un témoin est fait à partir de café non traité.

Pour être sûr que l'on extrait bien de la delatméthrine, on réalise une méthode d'ajout par prélèvement de 10 g de café non traité auquel nous ajoutons 1 mg de deltaméthrine technique, et nous suivons le mode opératoire dans les mêmes conditions que pour l'échantillon traité.

- Sauterelles :

75 g de sauterelles sont mises en contact de 0,25 mg de deltaméthrine.

Nous prélevons ensuite deux fois 15 g d'insectes et on procède à l'extraction pour analyser qualitativement les échantillons en C.L.H.P.

Le témoin est réaliser de la même manière que pour le café.

Une sauterelle pesant 7,3 g est tuée et broyée, nous y ajoutons 1 mg de deltaméthrine. Ceci constitue l'échantillon qui va nous permettre d'identifier la deltaméthrine.

## 2.2- Matériel et méthodes :

### 2.2.1- Matériel :

Il s'agit du matériel décrit dans le paragraphe 1.2.

Nous utilisons également :

- une microseringue pour l'injection de 250  $\mu$ l
- une pompe à vide
- une plaque chauffante
- de la verrerie courante de laboratoire

Les réactifs utilisés sont :

- l'acétonitrile purissime "Fluka A.G" dont le degré de pureté est supérieure à 99,5 %
- le n.hexane normapur de "Prolabo" et Riedel de "Haen A.G"
- le toluène de "Merck"
- la silice "Normapur de Prolabo"
- le sulfate de sodium anhydre de "Merck"
- le chlorure de sodium de "Merck"
- l'acétone purum de "Fluka A.G"



2.2.2- Essai de mise au point d'une technique d'extraction de la deltaméthrine sur café et sauterelles.

- Sur café :

pour la mise au point de la technique d'extraction de la deltaméthrine sur café nous sommes inspirés de la méthode appliquée pour le dosage des résidus de deltaméthrine dans différents végétaux.

( 7 )

Nous avons adapté cette méthode au matériel et aux réactifs dont nous disposons.

Le mode opératoire est alors le suivant :

10 gr d'échantillon végétal sont mélangés avec 30 ml d'hexane, puis après addition de 20 gr de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, on mélange pendant 3 mn.

On filtre le mélange sur pompe à vide.

Le résidu est repris par 20 ml d'hexane.

On filtre à nouveau et on rince par 5 ml d'hexane.

Les extraits hexaniques sont rassemblés et évaporés à sec.

Le résidu est repris par 1 ml de toluène et 1 ml d'hexane.

Cette solution est versée sur une colonne contenant 5 g de silice surmontée de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhydre.

On rince par 2x2 ml d'hexane.

On élue par 50 ml d'un mélange contenant 5 ml d'hexane et 45 ml d'hexane (10 / 90 V / V).

On recueille la totalité de l'éluat que l'on évapore à sec.

Le résidu est repris par 1 ml d'acétonitrile et on ajuste le volume à 10 ml avec de l'acétonitrile.

- Sur sauterelles :

Dans ce cas, nous nous sommes inspirés de la technique d'extraction appliquée pour le dosage des résidus de deltaméthrine sur les abeilles . (39)

Comme précédemment, nous avons adapté le mode opératoire qui est alors le suivant :

15 g d'insectes sont mélangés à 30 g de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et sont broyés avec un mélange acétone 2 V et hexane 1 V.

On filtre sur pompe à vide.

Le résidu est repris par 20 ml du mélange et broyé à nouveau, puis filtré.

On rince avec 10 ml du mélange.

Les extraits sont rassemblés et évaporés à sec.

Pour éliminer la matière grasse, le résidu est repris 20 ml d'hexane saturé en acétonitrile *et par 60ml d'acétonitrile saturé en hexane*

On agite vigoureusement et on laisse décanter deux heures.

La phase acétonitrile est soutirée et partagée dans l'hexane en présence d'eau salée à 20 g/l de NaCl.

La phase hexanique est évaporée à sec.

Le résidu est repris par 1 ml d'hexane et 1 ml de toluène, et la méthode est poursuivie comme pour celle du café.

#### Analyse Chromatographique :

Les échantillons purifiés sont injectés dans les conditions suivantes.

- éluant : acétonitrile pur à un débit de 1 ml/mn.
- sensibilité du détecteur : atténuation = 0,64.
- longueur d'onde fixée du détecteur = 230 nm.
- les échantillons sont injectés à température ambiante.

Remarque : Les extractions et purifications ont été faites avant que la méthode chromatographique ne soit opérationnelle. Les échantillons ont donc été conservés à 0°C, du samedi 24 Avril au Mardi 15 Mai, soit pendant trois semaines.

### 2.3- Résultats et Interprétation de l'analyse chromatographique:

Les échantillons analysés en C.L.H.P ont fourni les résultats suivants ainsi que le montre la figure-6 :

Sur café :

Nous observons tout d'abord que <sup>pour</sup> le témoin, il n'y a pas de pic à 3'15", et que pour l'échantillon correspondant à la méthode d'ajout, le pic sortant à 3'15" est exacerbé.

Ceci signifie que nous avons bien de la deltaméthrine qui est éluee à ce temps de rétention.

D'autre part, les autres échantillons ont également donné un pic à 3'15" qui correspond à la deltaméthrine. Ceci signifie que celle-ci ne s'est pas encore dégradée et qu'elle reste présente dans le café traité.

Il se trouve que pour du café traité à la deltaméthrine dans des conditions de stockage, celle-ci ne se dégrade pas même après 6 mois, (1), nos résultats semblent donc en accord avec la bibliographie consultée.

Nous constatons également que les pics observés sur les chromatogrammes sont assez intenses, et le café n'a été traité qu'à une quantité de 1 µg/g, ceci nous amène à conclure que la technique d'extraction adoptée peut fournir une base de recherche intéressante pour la mise au point d'une méthode d'extraction performante applicable à la détermination de résidus de deltaméthrine.

Toutefois, les méthodes d'analyse chromatographique <sup>et d'extraction</sup> ne sont pas encore tout à fait au point, car le pic de deltaméthrine est mal séparé du pic précédent.

Il serait bon d'envisager d'autres conditions opératoires afin d'améliorer la séparation, et d'introduire dans la technique <sup>d'extraction</sup> une filtration sur fibre de verre. (27)

Conditions d'injection :

- éluant : acétonitrile à un débit de 1 ml/mn
- $\lambda = 230 \text{ nm}$
- At du détecteur : 0,64

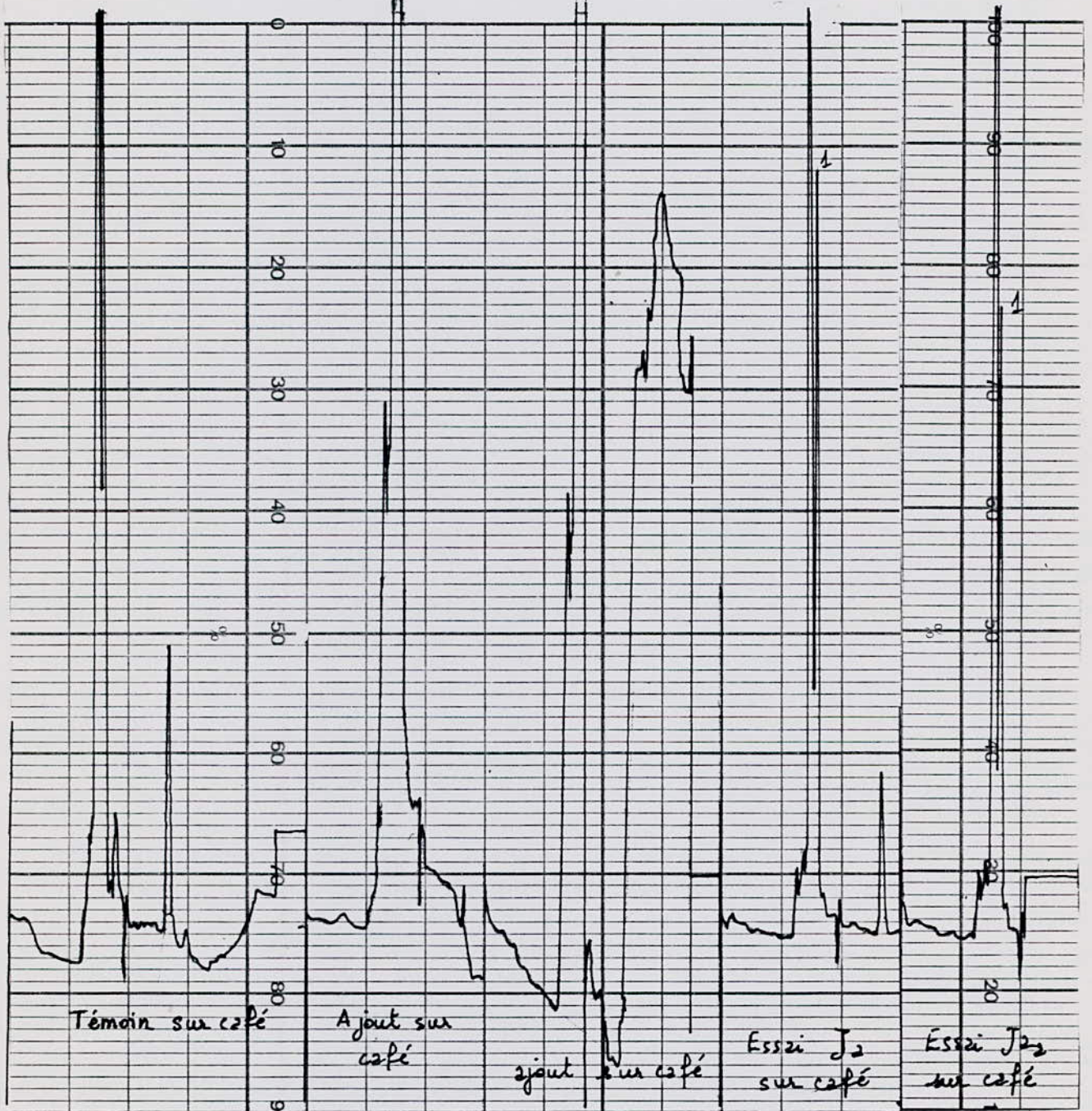


Figure - 6 - Chromatogrammes obtenus après injection des échantillons provenant des extractions sur café et sauterelles.  
(La deltaméthrine est surmontée d'un 1)

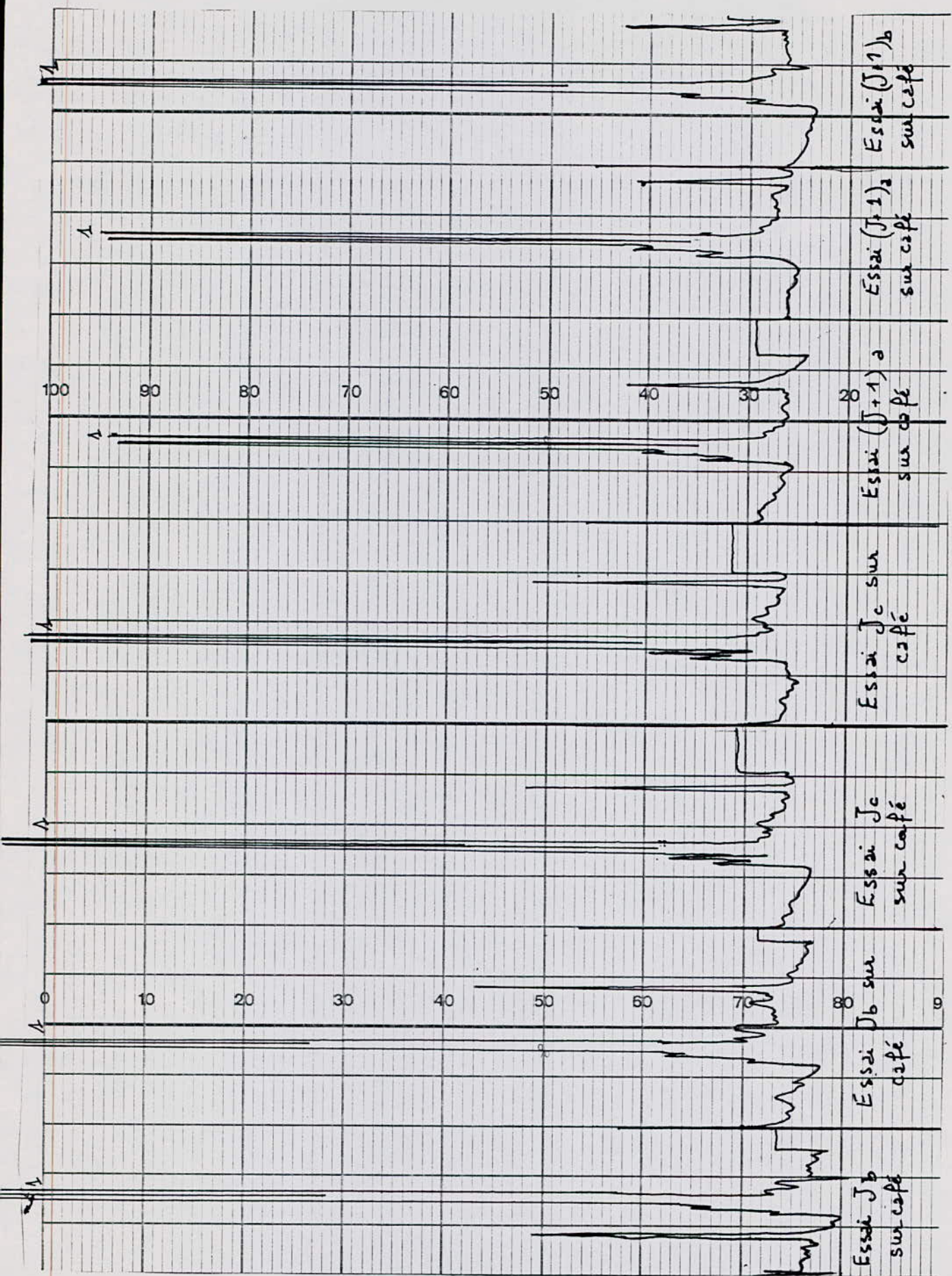


Figure - 6 - (Suite)

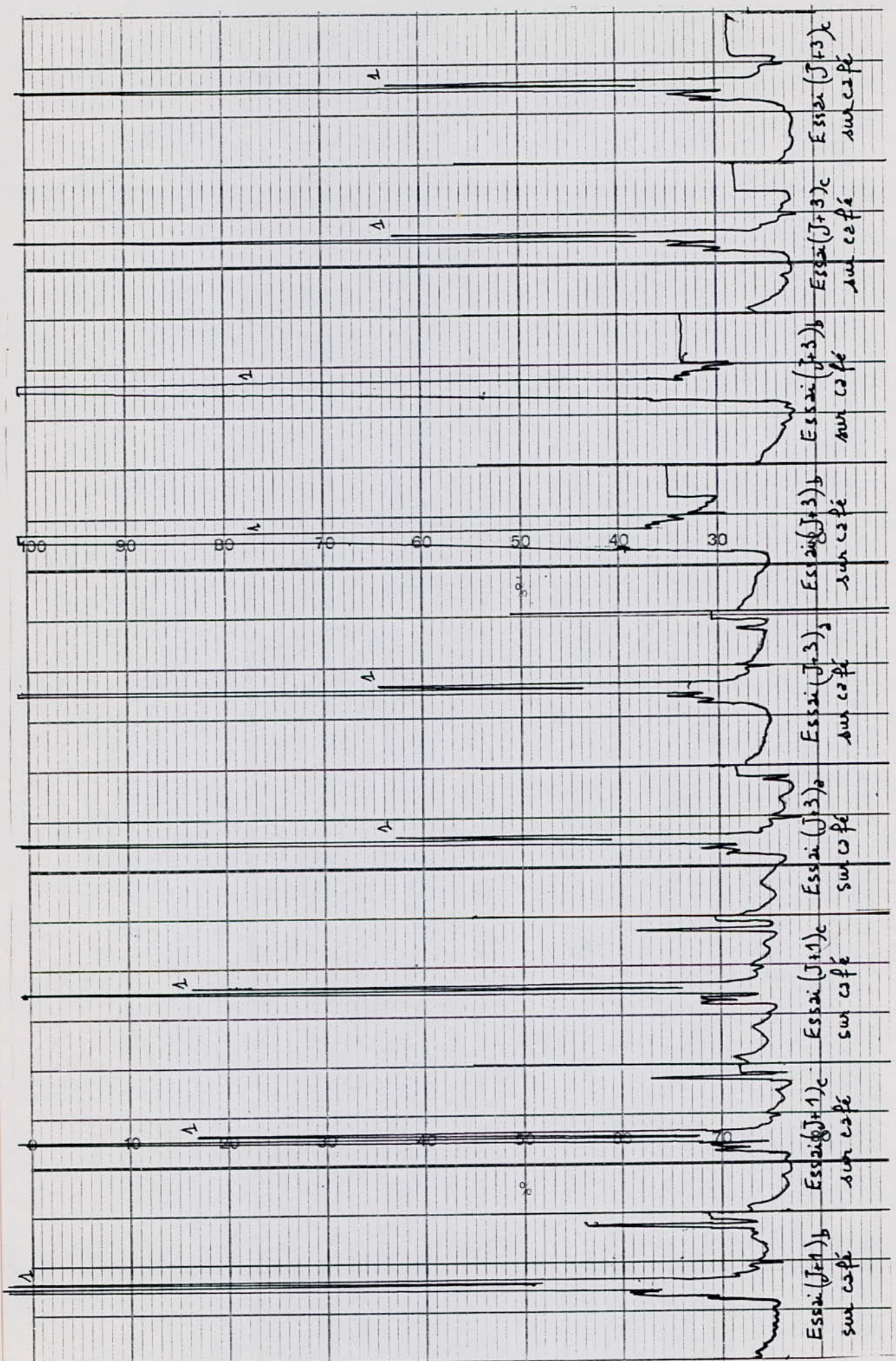


Figure - 6 - (Suite)

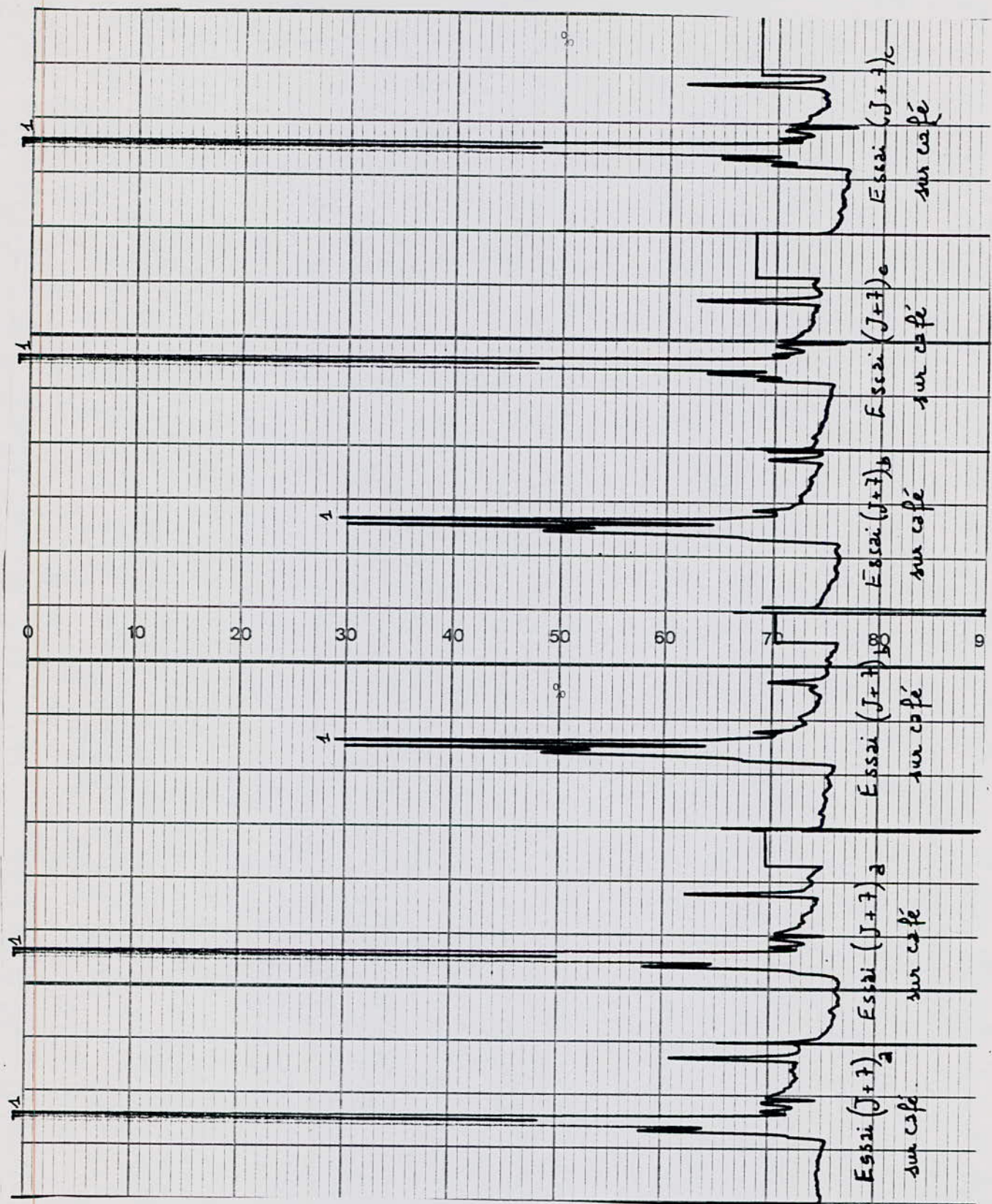


Figure - 6 - ( Suite )

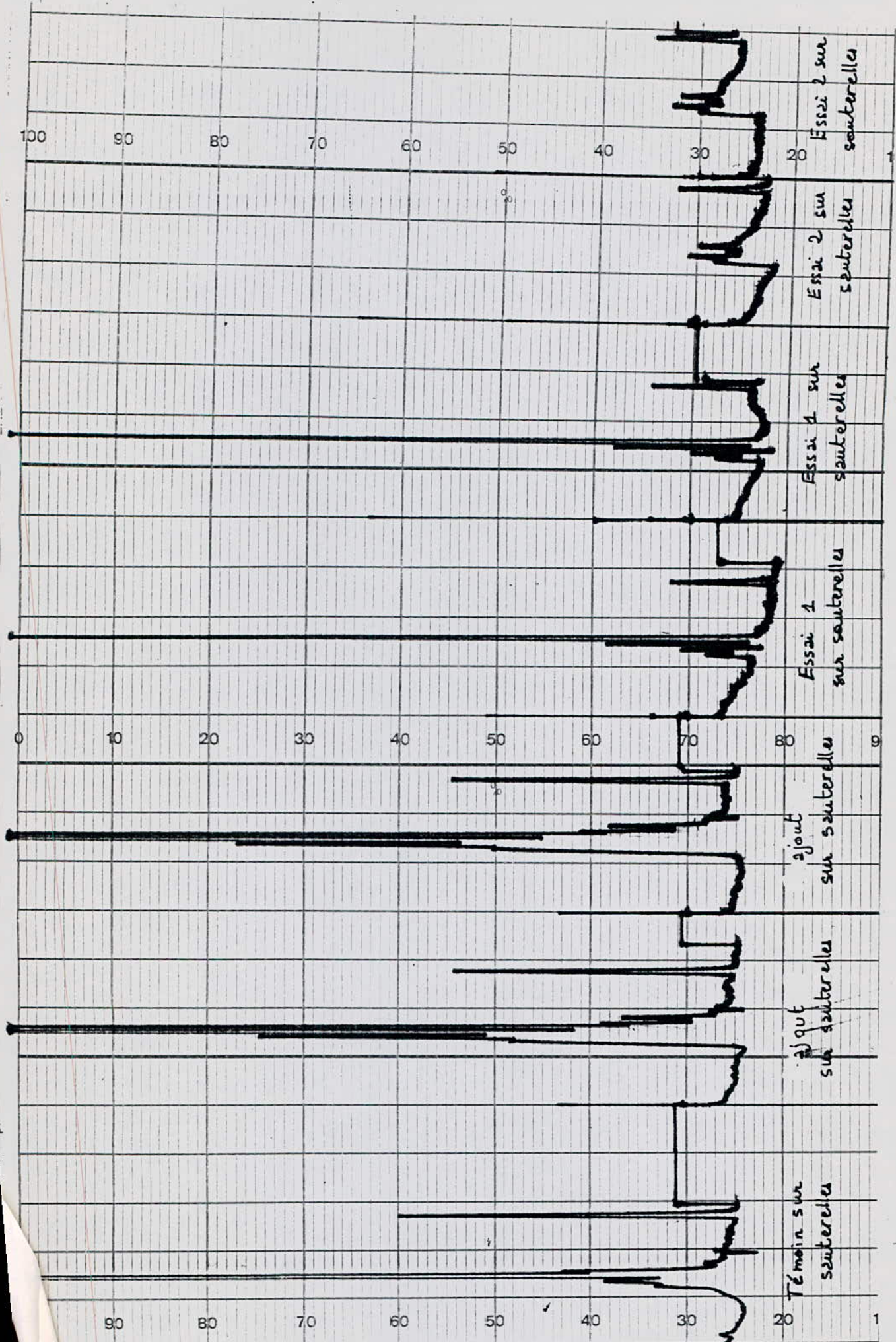


Figure - 6 - (Suite)



- Sur sauterelles :

nous devons remarquer que le témoin dans ce cas, fournit un pic à 3'15". Ceci signifie qu'une molécule autre que la deltaméthrine a le même temps de rétention, dans les échantillons extraits sur sauterelles.

L'échantillon correspondant à la méthode d'ajout a un pic exacerbé par rapport à celui du témoin à 3'15".

Pour les 2 échantillons provenant des extractions sur sauterelles traitées par la deltaméthrine, nous observons peu de reproductibilité quant à l'intensité des pics. Ceci doit être en partie dû à l'interférence d'un autre constituant avec la deltaméthrine, et il y'aurait chevauchement de pics.

On ne peut dans ce cas conclure sur l'efficacité de la méthode d'extraction. Par contre, ce que nous pouvons dire est que la méthode d'analyse chromatographique n'est pas applicable à l'analyse des échantillons de deltaméthrine extraite des sauterelles.

Nous pouvons alors envisager d'améliorer les conditions de séparation en utilisant une autre colonne qui soit plus polaire.

Quant à la validité de la méthode d'extraction, comme on ne peut ni confirmer ni infirmer l'existence de deltaméthrine dans l'échantillon, nous ne pouvons rien conclure.

Il serait peut être intéressant de travailler en polarité de phase normale pour analyser les résultats obtenus par extraction de la deltaméthrine sur sauterelles. Dans ces conditions, plutôt que d'utiliser l'acétonitrile comme solvant des échantillons, nous pourrions garder l'hexane tant dans nos échantillons que comme solvant d'élution.

A l'inverse, comme les échantillons obtenus par extraction de la deltaméthrine sur café donnent des chromatogrammes où le pic de

deltaméthrine est un peu séparé, nous pourrions envisager de rester en polarité de phase inversée, mais de procéder plutôt à une extraction de la deltaméthrine par l'acétonitrile.

### 3- CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

---

L'enregistrement du spectre U.V nous a permis d'évaluer la longueur d'onde d'absorption maximale de la deltaméthrine en solution dans l'acétonitrile qui est de 220 nm.

L'enregistrement du spectre I.R de la deltaméthrine technique dans le KBr nous a permis de vérifier son degré de pureté par comparaison avec un spectre de référence de deltaméthrine dans le chloroforme.

Nous avons tenté de mettre au point une méthode d'analyse de la deltaméthrine par détection U.V en C.L.H.P.

La deltaméthrine a pu être identifiée ainsi à un temps de rétention de 3'15".

La limitation principale de cette méthode est son seuil de détection minimal qui est de 10 ng, et donc trop élevé pour qu'il soit possible d'envisager une analyse quantitative des résidus de deltaméthrine dont le niveau est souvent inférieur à 0,1 ng.

Par ailleurs, nous avons pu mettre au point deux méthodes d'extraction de la deltaméthrine, l'une sur café, l'autre sur sauterelles.

Les résultats de l'analyse chromatographique des échantillons obtenus par extraction de la deltaméthrine sur café prouvent d'une part que la méthode d'extraction est bonne et d'autre part du fait de l'intensité des pics observés, il est possible que la méthode d'analyse chromatographique puisse être applicable au dosage de résidus de deltaméthrine sur des denrées traitées en conditions de stockage dans la mesure où celle-ci ne se dégrade pas dans de telles conditions, et donc que le niveau de résidus est suffisamment important pour être détecté en U.V.

Par contre l'analyse chromatographique des échantillons obtenus par extractions de deltaméthrine sur sautoelles prouve que les conditions de séparation ne sont pas optimales dans ce cas, et qu'il vaudrait mieux envisager d'autre conditions opératoires.

L'analyse de la deltaméthrine par C.L.H.P peut être amélioré en recherchant les conditions opératoires optimales.

Ainsi, il conviendrait d'étudier l'efficacité de la colonne en fonction du débit afin de se placer dans les meilleures conditions d'efficacité en traçant la courbe :

$$\text{HEPT} = f(\text{débit})$$

De même, le dégazage du solvant d'élution devrait permettre de se placer au maximum d'absorption de la deltaméthrine, à 220 nm, car il induirait une stabilité de la pression et donc de la ligne de base.

Pour ce qui est des échantillons obtenus par extraction de la deltaméthrine sur café, il serait <sup>peut</sup> être bon d'envisager une méthode d'extraction à l'acétonitrile afin de simplifier davantage le procédé et d'homogénéiser les réactifs d'extraction avec le solvant d'élution.

Enfin le changement de colonne pour les échantillons obtenus par extraction de la deltaméthrine sur sautoelles pourrait améliorer et rendre donc possible l'analyse qualitative.

Cependant, il reste que pour le dosage de la deltaméthrine ou de ses résidus, il serait préférable d'utiliser une autre méthode de détection en C.L.H.P.

Jusqu'à présent, seule la C.P.G semble avoir fait ses preuves pour l'analyse quantitative de la deltaméthrine.

\*\*\* CONCLUSION GENERALE \*\*\*

La deltaméthrine semble être un insecticide très puissant, mais sans poser les problèmes d'accumulation et de rémanence propres à d'autres pesticides et qui inquiètent beaucoup les écologistes de par le monde.

La deltaméthrine a en effet en sa faveur deux caractéristiques, celle de sa dégradation dans l'environnement et celle de son utilisation pratique à très faibles doses, qui contribuent à donner des niveaux de résidus très faibles.

Paradoxalement, ce sont ces deux facteurs qui nécessitent la mise au point d'une technique de dosage de la deltaméthrine très sensible permettant de détecter des résidus de l'ordre du p.p.b .

Nous avons tenté de mettre au point une méthode d'analyse qualitative de la deltaméthrine par C.L.H.P en détection U.V, il nous a été possible d'identifier la deltaméthrine et de déterminer dans les conditions fixées la gamme de concentrations où l'analyse quantitative pourrait se faire, qui est trop élevée pour constituer une méthode applicable au dosage des résidus de deltaméthrine.

Par ailleurs, nous avons abouti à des résultats favorables pour les conditions d'extraction de la deltaméthrine sur des substrats biologiques.

Nous espérons que ce modeste travail et les perspectives que nous lui avons proposées, pourront constituer un préambule utile à la mise au point d'une méthode d'analyse quantitative de la deltaméthrine, car nous demeurons convaincus que l'utilisation de produits chimiques de synthèse dans l'environnement doit toujours être sévèrement contrôlée, et cela même si à priori ces molécules ne devraient pas poser de problèmes comme c'est le cas de la deltaméthrine.

\*\* BIBLIOGRAPHIE \*\*

- 1) ROUSSEL-UCLAF, 1982 , "Monographie de la **deltaméthrine**"
- 2) HASCOET et CAVELIER, 1978, Acad. Agr. Gr. p 1371-1387
- 3) ELLIOT et coll, 1978, Phytiatric-phytopharmacie, 27, p 99-106
- 4) ROUSSEL-UCLAF, 1988, Bulletin technique du Décis.
- 5) PASTRE, SMOLIKOWSKI, THEWYS, 1988, " La lutte antiacridienne : Dossier deltaméthrine ". Roussel-Uclaf division Agrovet
- 6) FARAH, 1978, Académie d'agriculture de France, p 918-923
- 7) ROUSSEL-UCLAF, 1989 " Décis : Dossier environnement "
- 8) FISCHER, CHAMBON, 1987, conférence internationale sur les ravageurs en agriculture, A.N.P.P Tome II, p 137-148
- 9) TU, 1980, Microb. Ecol., 5, P 321-327
- 10) L'HOTELLIER., VINCENT, 1986, British crop Protection Conference. Pests and Diseases, PC -22, P 1109-1116
- 11) MULLA, DARWAZEH, DHILLON, 1981, Bull Environm.Contam.Toxical,26, p 689-695
- 12) L'HOTELLIER., VINCENT, 1987, Annales A.N.P.P La pollution des eaux par les pesticides et les nitrates, p 231-243
- 13) GLOMOT, CHEVALLIER, 1976, Rapport interne du département de toxicologie expérimentale du centre de recherches Roussel-Uclaf
- 14) IFREB, 1978, Rapport interne
- 15) DELAVAUUR, LE SECH, GROLLEAU, 1985, Ann.Fals.Exp.Chim, 78, N°835, p 73-78
- 16) CHARBONNEAU, 1989, LE CRDA explore, p 6-7
- 17) RUZO et coll, 1977, J.Agric. Food.Chem, Vol 25,N°6, p 1385-1394
- 18) ZHANG et coll. 1984, J.Agric.Food.Chem, Vol 32,N°6, p 1207-1211
- 19) SHONO et coll, 1979, J.Agric.Food.Chem, Vol 27, p 316-325
- 20) SODERLUND et coll, 1977, Pest.Biochem.and physiol, Vol 7, p 114-128
- 21) RUZO et coll, 1978, J.Agric.Food.Chem, Vol 26, N°4, p 918-925
- 22) RUZO et coll, 1981, Pest.Biochem.and physiol, 15, p 137-142
- 23) RUZO et coll, 1979, J.Agric.Food.Chem, Vol 27, p 552-575



- 24) SALEH et coll, 1986, J.Agric.Food.Chem, Vol 34, p 895-898
- 25) CHAMBERS, 1980, Residue reviews, Vol 73, p 101-124
- 26) DEJONCKHEERE et coll, 1982, Pest.Sci,13, p 351-356
- 27) HASCOET et ANDRE, 1978, Phyt.Phytupharm. 27, p 85-89
- 28) G.MESTRES et R.MESTRES, 1985, Arch.Environ.Contam.Toxicol, 14, p 321-324
- 29) G.MESTRES, 1985, Phytoma- defense des cultures, p.15
- 30) ROUSSEL-UCLAF, 1977, Bulletin technique du Decis
- 31) KHAN et coll. 1981, J.Agric.food.Chem, Vol 32, p 1141-1144
- 32) BARTOS , 1976, rapport interne du C.R Roussel-Uclaf
- 33) MESTRES et coll, 1978, Travaux de la société de pharmacie de Montpellier. 38, Fasci 2, p 183-192
- 34) PANSU et coll, 1981, ORSTOM
- 35) AKHTAR, 1982, Journal of Chromatography, 246,p 81-87
- 36) MEINARD et coll, 1979, Journal of Chromatography, 176, p 140-144
- 37) MOUROT et coll, 1979, Journal of Chromatography, 173, p 412-414
- 38) R.W YOST, L.S ETTRE, R.D CONLON, 1980,"Pratique de la Chromatographie liquide " Edition technique et documentation.
- 39) DUVAL, 1981, Rapport interne du laboratoire de phytopharmacie INRA

\* \* ANNEXES \* \*

ANNEXE I : Spectre I.R. de la deltaméthrine  
en solution chloroformique  
(extrait de la "monographie de la  
deltaméthrine", 1982 de Roussel-Uclaf)

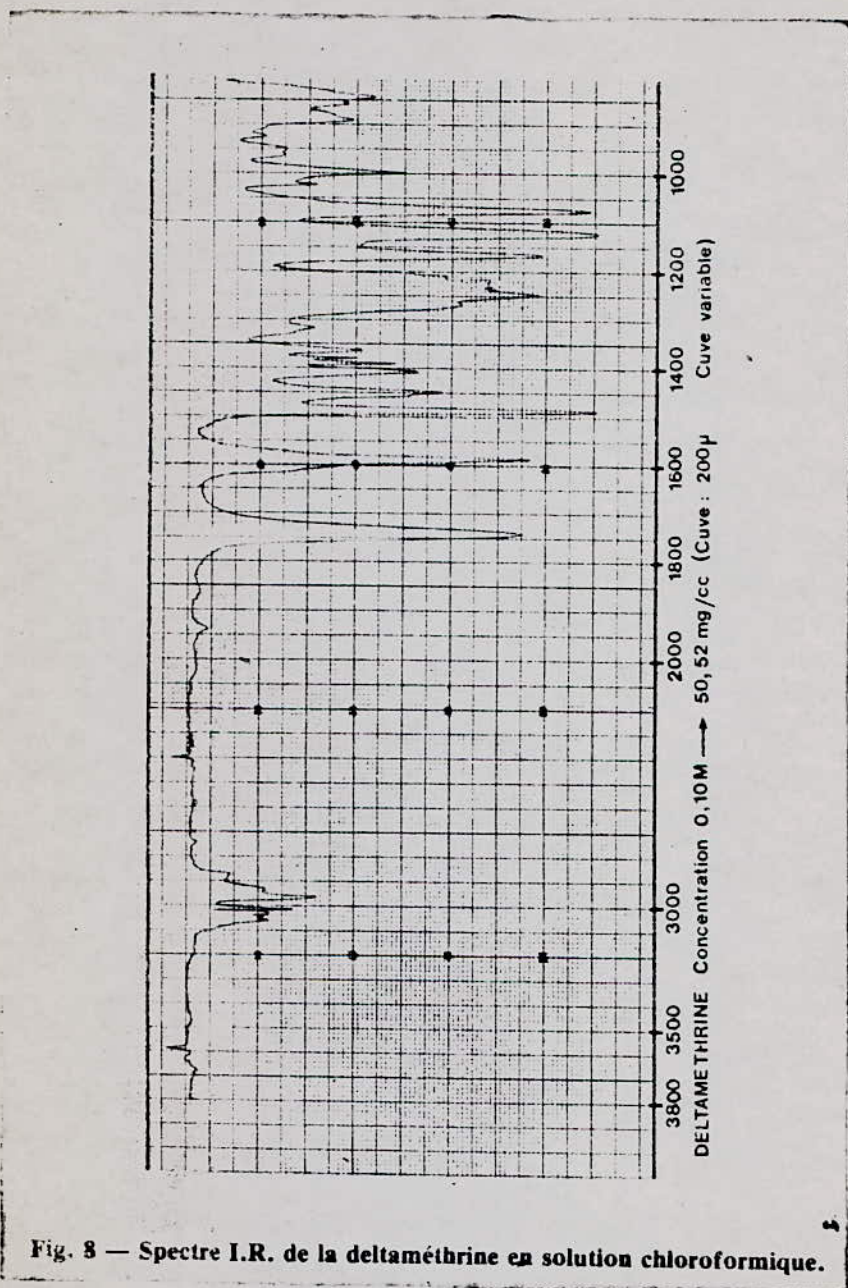


Fig. 8 — Spectre I.R. de la deltaméthrine en solution chloroformique.

