



HAL
open science

Diagnostic des pratiques d'utilisation et quantification des pesticides dans la zone des Niayes de Dakar (Sénégal)

Amadou Diop

► **To cite this version:**

Amadou Diop. Diagnostic des pratiques d'utilisation et quantification des pesticides dans la zone des Niayes de Dakar (Sénégal). Autre. Université du Littoral Côte d'Opale, 2013. Français. NNT : 2013DUNK0341 . tel-00959895

HAL Id: tel-00959895

<https://theses.hal.science/tel-00959895>

Submitted on 17 Mar 2014

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse de doctorat de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Discipline: Chimie Analytique

Présentée par

Amadou DIOP

Diagnostic des pratiques d'utilisation et quantification des pesticides dans la zone des *Niayes* de Dakar (Sénégal)

Pour l'obtention du grade de
Docteur de l'Université du Littoral Côte d'Opale

Soutenue le 17 Décembre 2013

Membres du Jury:

M. Ambaliou SANNI, Professeur, Université d'Abomey-Calavi

M^{me} Sylvie DOUSSET, Professeur, Université de Lorraine

M. Fabrice CAZIER, Ingénieur de recherche, ULCO

M. Frédéric BARREZ, docteur, Eau de Paris

M. François DELATTRE, Maître de conférences, ULCO

M. Yérém Mbagnick DIOP, Professeur, UCAD (Sénégal)

M. David LANDY, Professeur, ULCO

Rapporteur

Rapporteur

Invité

Examineur

Co-encadrant

Co-directeur

Directeur

Remerciements

Cette thèse a bénéficié du soutien financier de l'Agence Universitaire de la Francophonie (AUF) à travers le programme «Horizons francophones» tandis que l'ULCO à travers l'UCEIV a supporté les aspects matériels et techniques.

Ce mémoire de thèse vient finaliser 3 ans de travail. Il met un terme à cette expérience professionnelle mais aussi personnelle qui n'aurait pas été réalisée sans le savoir et le soutien de nombreuses personnes. Je tiens ainsi à remercier en quelques lignes tous ceux qui, de près ou de loin ont contribué à ce travail, en espérant n'oublier personne.

Mes premières pensées vont en direction de feu le professeur Pirouz SHIRALI qui a joué un rôle important pour la réalisation de ce projet. Je tiens à lui rendre un hommage pour sa contribution à ma formation mais aussi à celle de dizaines de cadres sénégalais et africains.

Mes remerciements vont à mes directeurs de recherche, les professeurs David LANDY et Yérin Mbagnick DIOP pour avoir accepté de diriger cette thèse, pour leur contribution scientifique précieuse à la réalisation de ce travail. Tout au long de cette thèse, j'ai pu beaucoup admirer vos qualités humaines et scientifiques.

Je tiens à remercier, très chaleureusement, mon co-directeur François DELATTRE pour n'avoir ménagé aucun effort pour l'aboutissement de cette de thèse. Votre disponibilité, votre ouverture d'esprit, votre altruisme débordant m'ont permis d'évoluer dans de bonnes conditions.

Je remercie également, les professeurs Sylvie DOUSSET et Ambaliou SANNI pour la spontanéité avec laquelle ils ont accepté d'être les rapporteurs de notre jury de thèse.

Je ne remercierai jamais assez Fabrice et Francine CAZIER dont les contributions surtout à la résolution de mes problèmes techniques ne m'ont jamais fait défaut. Vos qualités humaines m'ont aussi beaucoup touché.

J'associe à ces remerciements mes amis du CCM, Dorothée, Paul, Agnès, pour leur aide précieuse et leur gentillesse.

Je souhaite remercier les membres de l'équipe Supramoléculaire de l'UCEIV, le professeur Sophie FOURMENTIN, Steven RUELLAN et Isabelle MALLARD pour leur soutien et leur sympathie.

Je souhaite exprimer aussi ma gratitude à Saâd BOUSHINA, Dominique COURCOT et à Anthony VERDIN pour toute la disponibilité, le soutien et les marques de sympathie dont ils ont fait montre à mon égard.

Je ne manquerai pas de remercier mes amis à l'extension : Amaury, Pierre, Jérôme, Magaly pour leur sympathie. Je fais tout de même mention spéciale à Amaury dont la disponibilité, la gentillesse et les compétences techniques ne m'ont jamais fait défaut.

Je ne saurais oublier mes collègues thésards et anciens thésards avec qui j'ai fait une partie du chemin: Eléonore, Pierre-Edouard, Anca, Ana-Maria, Tarek, Adib, Denis, Mathilde, Sophie, Aziz, Dima, Sarah, Raya, Myriana, Alejandro, Cloé, Jason, Mina, Sohayb, Rabih, Rémi, Isabelle, Antoine, Abdelmajid, Myra, Eric Genty et tous les autres.

Je fais également un clin d'œil aux étudiants qui ont participé lors de leur stage à la réalisation de ce travail, Christophe, Clément, Joseph. Ce fut un plaisir d'avoir fait votre connaissance.

Je ne saurais ne pas témoigner ma gratitude à Véro et Virginie de la MREI 1 pour leur soutien et toutes les marques de sympathie.

Je fais une mention spéciale à mes amis, collègues et colocataires, Cheikh, Boris, Thierry en souvenir des bons moments passés ensemble. Partager ces instants de ma vie avec vous m'a énormément enrichi. Merci pour tout.

Je tiens également à dire merci à mes maîtres, collègues et collaborateurs du département de pharmacie de Dakar en faisant mention spéciale aux personnels des Laboratoires de Chimie Analytique et de Toxicologie. Mes remerciements vont en premier lieu aux professeurs Amadou DIOUF, Bara NDIAYE et Mamadou FALL et à mon ami le docteur Serigne Omar SARR pour leurs précieux conseils et soutien. Dans la même lancée, je dis merci beaucoup à Ta Rose, Baldé, Sokhna, Claire, Mme Bassène pour votre soutien et vos prières.

J'associe à ces remerciements les professeurs Mounibé DIARRA et Gora MBAYE pour leur soutien sans faille.

Je remercie également tous mes amis au Sénégal, sans citer de noms de peur d'en oublier. Ce travail est également le vôtre.

Enfin, mes remerciements vont à ma famille et tous mes proches qui m'ont toujours aidé et soutenu dans mes choix, notamment mes parents pour m'avoir offert la possibilité d'arriver jusqu'ici et tellement plus encore, et m'avoir toujours entouré de leur amour.

Je fais mention spéciale à ma douce moitié pour sa patience et son soutien affectueux et indéfectible. Je pense aussi à nos enfants.

Sommaire

Introduction générale.....1

Chapitre 1. Données sur le Sénégal et les impacts des pesticides en Afrique

Introduction 5

1. Présentation du Sénégal 5

 1.1. Situation géographique, population et ressources naturelles 5

 1.2. Le fardeau démographique de Dakar 7

 1.3. Importance du secteur agricole au Sénégal 7

2. L'agriculture urbaine (AU) 8

 2.1. Définition et caractéristiques 8

 2.2. Potentiels et contraintes 9

 2.2.1. Potentiels 9

 2.2.2. Contraintes 10

3. Utilisation des pesticides en agriculture au Sénégal 11

4. Implications sanitaires et environnementales de l'utilisation des pesticides en Afrique 12

 4.1. Les intoxications aux pesticides en Afrique 12

 4.2. Impacts environnementaux 14

 4.2.1. Contamination des eaux superficielles et souterraines 14

 4.2.2. Contamination des sols 15

 4.2.3. Contamination des denrées alimentaires: cas des légumes 16

Conclusion..... 17

Chapitre 2. Présence des pesticides dans l'environnement et risques associés

Introduction 19

1. Nature et propriétés physico-chimiques générales des pesticides..... 19

1.1.	Nature chimique des pesticides organiques.....	19
1.2.	Propriétés physico-chimiques générales des pesticides.....	22
1.2.1.	Solubilité et coefficient de partage octanol/eau (K_{OW})	22
1.2.2.	Pression de vapeur et coefficient de la loi de Henry (K_H).....	23
1.2.3.	Coefficient d'adsorption (K_d)	24
1.2.4.	Le temps de demi-vie (DT_{50})	26
2.	Devenir des pesticides dans l'environnement	26
2.1.	La rétention des pesticides sur les particules du sol	27
2.1.1.	Influence des propriétés physico-chimiques des pesticides	28
2.1.2.	Influence des caractéristiques de l'adsorbant.....	28
2.2.	Transfert des pesticides vers les eaux souterraines	28
2.2.1.	Phénomènes impliqués	29
2.2.2.	Facteurs influençant le transfert des pesticides vers les eaux souterraines	29
2.3.	Transfert des pesticides vers l'atmosphère.....	31
2.3.1.	La volatilisation.....	31
2.3.2.	L'érosion éolienne.....	31
2.4.	Dégradation des pesticides	31
2.4.1.	Dégradation biologique	32
2.4.2.	Dégradation abiotique	35
3.	Risques environnementaux liés à l'utilisation des pesticides.....	38
3.1.	Risques de pollution des sols.....	38
3.2.	Risques de pollution des eaux	39
3.3.	Risques écotoxicologiques	40
3.4.	Risques toxicologiques	41
4.	Règlementation des résidus de pesticide dans l'eau et les aliments.....	42
4.1.	Définition d'un résidu de pesticide.....	42

4.2.	Contexte.....	43
4.3.	Etablissement des LMR pour les aliments	44
4.3.1.	Etablissement de LMR à partir de données agronomiques	44
4.3.2.	Etablissement de LMR à partir de données toxicologiques	45
4.4.	Etablissement de normes pour l'eau potable	47
	Conclusion.....	49

Chapitre 3. Pratiques d'utilisation des pesticides dans la zone des Niayes

	Introduction	51
1.	La zone des Niayes.....	52
1.1.	Localisation géographique.....	52
1.2.	Importance économique	52
1.3.	Morphologie et formations pédologiques.....	53
1.4.	Le Climat	55
1.5.	Ressources en eau	55
1.6.	La flore et la faune.....	56
2.	Pratiques d'utilisation des pesticides dans la zone des Niayes de Dakar.....	57
2.1.	Méthodologie de l'enquête	58
2.2.	Résultats.....	59
2.2.1.	Caractéristiques sociodémographiques	59
2.2.2.	Spécifications cultivées	60
2.2.3.	Les pesticides utilisés	61
2.2.4.	Management des produits phytosanitaires	64
2.3.	Discussion.....	67
	Conclusion.....	70

Chapitre 4. Matériel et Méthodes

Introduction	72
1. Propriétés physicochimiques des molécules étudiées	73
2. Synthèse de la littérature sur les procédures analytiques appliquées à la détermination des molécules de l'étude.....	75
3. Méthodes d'échantillonnage	83
3.1. Collecte des échantillons de sol.....	83
3.2. Collecte des échantillons d'eau	83
3.3. Collecte des échantillons de légumes	84
4. Solvants, substances de référence et solutions standards.....	84
4.1. Solvants et substances de référence.....	84
4.2. Solutions standard de pesticides	85
5. Instrumentation analytique.....	85
5.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse	85
5.2. Chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur UV à barrette de diode (CLHP/DAD).....	89
6. Méthodes d'analyses	90
6.1. Analyses des résidus de pesticide dans l'eau.....	90
6.1.1. Choix du protocole d'extraction.....	90
6.1.2. Description du protocole de la LLE	91
6.1.3. Validation de la méthode analytique	92
6.2. Analyse des résidus de pesticides dans le sol	98
6.2.1. Prétraitement	98
6.2.2. Choix du protocole d'extraction.....	98
6.2.3. Description du protocole d'extraction.....	99

6.2.4.	Validation de la méthode d'analyse des résidus de pesticide dans le sol.....	99
6.3.	Analyses des résidus de pesticide dans les légumes.....	104
6.3.1.	Principe général de la méthode QuEChERS.....	104
6.3.2.	Description du protocole expérimental.....	105
6.3.3.	Détermination de l'exactitude et de la précision.....	106
	Conclusion.....	108

Chapitre 5. Contamination de l'eau, du sol et des produits horticoles

	Introduction.....	109
1.	Variabilité de la contamination des matrices étudiées.....	110
2.	Contamination des eaux souterraines et des sols.....	112
2.1.	Niveaux et profils de contamination des sites étudiés.....	112
2.1.1.	Teneurs moyennes en pesticides totaux.....	112
2.1.2.	Teneurs moyennes en pesticides par famille chimique.....	113
2.1.3.	Teneurs moyennes par matière active individuelle.....	115
2.2.	Etude des variations saisonnières des teneurs en pesticides dans les eaux souterraines et le sol.....	122
2.2.1.	Teneurs moyennes en pesticides par famille chimique.....	122
2.2.2.	Teneurs moyennes par matière active individuelle.....	123
2.3.	Etude des variations interannuelles des concentrations.....	125
2.3.1.	Variations interannuelles des concentrations moyennes totales.....	125
2.3.2.	Variations interannuelles des concentrations moyennes par matière active individuelle.....	126
2.4.	Respect des normes de qualité dans les eaux souterraines.....	128
3.	Contamination des produits horticoles.....	131
3.1.	Etude de la contamination en fonction de la spéculation.....	132

3.2. Etude de la contamination des légumes en fonction du site	138
3.3. Variations des niveaux de contamination selon la saison.....	140
3.4. Variations interannuelles des niveaux de contamination	141
4. Quantité de résidus de pesticide ingérable estimée par personne et par jour : EDI (Estimated Daily intake).....	144
4.1. Base de calcul du risque	144
4.2. Apport quotidien en résidus de pesticide.....	145
4.3. Approche globale du risque d'exposition.....	148
5. Discussion générale.....	150
Conclusion & Perspectives	155
Références bibliographiques.....	161

Liste des figures

Figure 1-1. Situation géographique du Sénégal.	6
Figure 2-1. Relation entre la pression de vapeur, la solubilité et la volatilisation pour certains pesticides.	25
Figure 2-2. Devenir des pesticides dans l'environnement après application.	27
Figure 2-3. Processus de métabolisation des molécules actives polluantes.	32
Figure 2-4. Schéma des voies majeures de la biotransformation conduisant à la détoxification ou à la toxication des xénobiotiques organiques chez les animaux.	33
Figure 3-1. Localisation géographique de la zone des <i>Niayes</i>	52
Figure 3-2. Localisation, morphologie et formation pédologiques de la zone des <i>Niayes</i> de Dakar.	54
Figure 3-3. Fluctuations de la nappe phréatique suivant les saisons.	56
Figure 3-4. Localisation des sites de l'étude dans la zone des <i>Niayes</i> de Dakar.	58
Figure 3-5. Distribution des matières actives selon la famille chimique.	63
Figure 4-1. Chromatogramme CPG-SM-TIC d'une solution standard à 100 µg/L.	87
Figure 4-2. Chromatogrammes d'un même échantillon. 1) en mode full scan, 2) en mode SIM.	88
Figure 4-3. Chromatogramme d'une solution standard mixte à 100 ppb et spectres UV correspondant aux molécules recherchées.	90
Figure 4-4. Chromatogramme CPG-SM-TIC d'un échantillon d'eau prélevé dans un puits témoin du site de Malika.	92
Figure 4-5. Chromatogramme CPG-SM-TIC d'un échantillon du sol prélevé dans une parcelle témoin du site de Niaga.	100
Figure 4-6. Principales étapes de la méthode QuEChERS.	105
Figure 5-1. Concentrations en résidus de pesticides totaux des points de prélèvement d'eau numérotés de 1 à 5 par site et par campagne.	110
Figure 5-2. Concentrations totales des eaux souterraines des différents sites.	112
Figure 5-3. Concentrations totales des sols des différents sites.	113

Figure 5-4. Concentrations moyennes par famille chimique dans les eaux souterraines en fonction du site.....	114
Figure 5-5. Concentrations moyennes par famille chimique dans les sols en fonction du site.	115
Figure 5-6. Concentrations moyennes et fréquences de détection et de dépassement des matières actives dans les eaux souterraines en fonction du site.	116
Figure 5-7. Concentrations moyennes et fréquences de détection des matières actives dans les sols en fonction du site.	118
Figure 5-8. Concentrations moyennes par famille chimique dans les eaux souterraines et les sols selon la saison.	122
Figure 5-9. Concentrations moyennes et fréquences de détection des matières actives dans les eaux souterraines selon la saison.....	123
Figure 5-10. Concentrations moyennes des matières actives dans les sols en fonction de la saison.	125
Figure 5-11. Concentrations totales de pesticides dans les eaux souterraines et les sols selon la campagne et l'année.	126
Figure 5-12. Concentrations moyennes et fréquences de détection des pesticides dans les eaux souterraines selon la campagne.	127
Figure 5-13. Concentrations moyennes et fréquences de détection des pesticides dans le sol selon la campagne.	128
Figure 5-14. Concentrations totales en pesticides des différentes spéculations.....	132
Figure 5-15. Pourcentage de contamination et de dépassement des LMR des différentes spéculations.	133
Figure 5-16. Distribution des concentrations moyennes des familles chimiques dans les légumes.....	135
Figure 5-17. Concentrations moyennes en résidus de matière active des différentes spéculations.	136
Figure 5-18. Concentrations moyennes des matières actives sur l'ensemble des spéculations en fonction du site.	140

Liste des tableaux

Tableau 1-1. Contribution de l'agriculture urbaine en vivre dans les villes.	10
Tableau 2-1. Principales familles chimiques de pesticides identifiées par la présence de groupement fonctionnel, d'atomes particuliers ou de groupes secondaires d'atomes.	20
Tableau 2-2. Catégorie de pesticides regroupés selon leur solubilité.	22
Tableau 2-3. Classes de mobilité des pesticides et exemples.	24
Tableau 2-4. Exemples de valeurs moyennes extrêmes de la durée de demi-vie de disparition observée au laboratoire.....	26
Tableau 2-5. Groupage des aliments de la classe A (denrées alimentaires d'origine végétale) selon la classification du Codex.	47
Tableau 2-6. Comparaison des normes et valeurs guides ($\mu\text{g/L}$) pour certains pesticides dans l'eau.	49
Tableau 3-1. Caractéristiques sociodémographiques de la population étudiée.....	59
Tableau 3-2. Fréquences de citation des spéculations cultivées dans la zone des Niayes de Dakar.	61
Tableau 3-3. Classes de danger selon l'OMS et fréquences de citation des molécules.....	62
Tableau 3-4. Fréquences de traitement des cultures.	64
Tableau 3-5. Quantités de pesticide appliquées par campagne.	65
Tableau 3-6. Autres aspects du management des produits phytosanitaires.	66
Tableau 4-1. Propriétés physicochimiques des pesticides retenus pour cette étude.	74
Tableau 4-2. Synthèse bibliographique non exhaustive d'articles relatant les méthodes de détermination des pesticides de notre étude dans l'eau.....	76
Tableau 4-3. Synthèse bibliographique non exhaustive d'articles relatant les méthodes de détermination des pesticides de notre étude dans le sol.	79
Tableau 4-4. Synthèse bibliographique non exhaustive d'articles relatant les méthodes de détermination des pesticides de notre étude dans les légumes.	82
Tableau 4-5. Temps de rétention et ions de quantification et d'identification des molécules en analyse par CPG/SM.	89
Tableau 4-6. Synthèse bibliographique non exhaustive de travaux mettant en œuvre l'extraction liquide-liquide avec les conditions opératoires et les performances obtenues.	91

Tableau 4-7. Taux de recouvrement et coefficients de variation des différentes matières actives analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.....	94
Tableau 4-8. Coefficients de corrélation, équations de droite et intervalles de linéarité des molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.....	95
Tableau 4-9. Limites de détection et de quantification instrumentales et méthodologiques (ppb) des molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.....	97
Tableau 4-10. Synthèse bibliographique non exhaustive de travaux exploitant la technique du soxhlet avec les conditions opératoires et les performances obtenues.....	98
Tableau 4-11. Taux de recouvrement et coefficients de variation des molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.	101
Tableau 4-12. Coefficients de corrélation, équations de droite et intervalles de linéarité des différentes molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.....	102
Tableau 4-13. Limites de détection et de quantification instrumentales et méthodologiques (ppb) des molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.....	103
Tableau 4-14. Taux de recouvrement moyens \pm CV en % des matières actives dans la salade, la tomate et le chou.....	107
Tableau 5-1. Répartition des échantillons selon le nombre de substances détectées ($C > 0$) et de substances dépassant la norme de qualité ($C > 0,1 \mu\text{g/L}$) dans les eaux souterraines.....	129
Tableau 5-2. Principales substances responsables de non-conformité dans les eaux souterraines.....	131
Tableau 5-3. Nombre de matières actives retrouvées par échantillon dans les différents légumes.....	134
Tableau 5-4. Répartition des échantillons (%) suivant le nombre de pesticides quantifiés et par site.	139
Tableau 5-5. Concentrations moyennes (mg/kg) des matières actives dans les différents légumes selon la saison.	141
Tableau 5-6. Variations interannuelles des teneurs moyennes des matières actives dans les trois légumes.	143
Tableau 5-7. Apports quotidiens en résidus de pesticide par chaque aliment (EDI) en $\mu\text{g/kg}$ poids corporel/jour.	146
Tableau 5-8. Apports quotidiens en résidus de pesticides par l'ensemble des aliments ($\mu\text{g/kg}$) comparés aux D.J.A. (en %).	147

Tableau 5-9. Part des différentes classes OMS (en %) dans les apports quotidiens en résidus de pesticides totaux (EDI en $\mu\text{g}/\text{kg}$).....	149
Tableau 5-10. Fréquences de citation et de détection et concentrations moyennes des matières actives étudiées.....	154

Liste des acronymes et abréviations

A

2,4-D : Acide 2,4-dichlorophénoxyacétique

AJE : Apport Journalier Estimé

AJMT : Apport Journalier Maximum Théorique

AMPA : Acide aminométhylphosphonique

ASE : Extraction par liquide pressurisé

AU : Agriculture Urbaine

B

BPA : Bonnes Pratiques Agricoles

C

Carb : Carbamates

CCA: Commission du Codex alimentarius

CCPR: Comité du Codex sur les Résidus de Pesticides

CILSS : Comité permanent Inter-Etats de Lutte Contre la Sécheresse dans le Sahel

CL : Chromatographie Liquide

CLHP : Chromatographie Liquide Haute Performance

CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse

CSP : Comité Sahélien des Pesticides

CV : Coefficient de Variation

D

DAD : Barrette de diode

DAR : Délai Avant Récolte

DDD: Dichlorodiphényldichloroéthane

DDE: Dichlorodiphényldichloroéthylène

DDT: Dichlorodiphényltrichloroéthane

DJA : Dose Journalière Admissible

DSE : Dose Sans Effet

DT50 : Temps de demi-vie

E

EC : Commission Européenne

ECD : Détecteur à capture d'électron

EDI : Estimated Daily intake

EI : Impact électronique

F

FAO : Fonds des Nations Unies pour l'agriculture

FCFA : Franc CFA

G

GCB : Noir de carbone

GUS : Groundwater Ubiquity Score

H

HCB : Hexachlorobenzène

HCH: hexachlorocyclohexane

HSA : Aire à caractère hydrophobe

I

ICH : Conférence Internationale sur l'Harmonisation

J

JMPR : Réunion conjointe FAO/OMS sur les Résidus de Pesticide

K

K_d : Coefficient d'adsorption

K_H : constante de Henry

K_{OC} : Coefficient d'adsorption normalisé

K_{OW} : Coefficient de partage octanol/eau

L

LLE : Extraction liquide-liquide

LMR: Limite Maximale de résidus

LOD : Limite de détection

LODI : Limite de détection instrumentale

LODM : Limite de détection méthodologique

LOQ : Limite de quantification

LOQI : Limite de quantification instrumentale

LOQM : Limite de quantification méthodologique

LSE : Extraction solide-liquide

M

m/z : masse/charge

MAE : Extraction assistée par micro-ondes

MCPA : Acide 2-méthyl-4-chlorophénoxyacétique

N

NIST : National Institute of Standards and Technology

NPD : Détecteur au nitrogène-phosphore

NR : Niveau de Résidus de pesticide dans l'aliment ingéré

O

OC : Organochlorés

OMC : Organisation Mondiale du Commerce

OMS : Organisation Mondiale de la Santé

ONG : Organisation Non Gouvernementale

OP : Organophosphorés

P

PAN: Pesticide Action Network

PIB : Produit Intérieur Brut

PIC : Procédure de consentement préalable en connaissance de cause

POPs : Polluants Organiques Persistants

ppb : partie par billion = $\mu\text{g}/\text{kg}$ ou $\mu\text{g}/\text{L}$

ppm : partie par million = mg/kg ou mg/L

PSA : Amines primaires et secondaires

PTFE : Polytétrafluoroéthylène

Pyr : Pyréthriinoïdes

Q

QAI : Quantité d'Aliments Ingérée

QuEChERS : Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe

R

Réf : Référence

S

SD : Déviation standard

SENCHEM : Sénégal Chimie

SIM : Selected Ion Monitoring

SM : Spectrométrie de Masse

SPE : Extraction sur phase solide

SPIA: Société de Produits Industriels et Agricoles

SPME : Micro-extraction sur phase solide

SPS : Sanitaires et Phytosanitaires

T

TIC : Courant ionique total

U

UAE : Extraction aux ultrasons

UE: Union Européenne

UEMOA : Union Economique et Monétaire Ouest Africaine

USA : United States of America

USEPA : United States Environmental Protection Agency

USGS: United State Geological Survey

UV : Ultra-violet

V

VEI : Volume d'Eau Ingérée

Introduction générale

La rapidité de la croissance de la population urbaine est une caractéristique majeure de l'évolution contemporaine du peuplement des pays en voie de développement et de l'Afrique en particulier. Actuellement, 33% de la population en Afrique de l'Ouest résident dans les centres urbains, contre seulement 19,6% en 1975 [1]. Dans le cas particulier du Sénégal, la population urbaine avoisine 42% avec Dakar détenant le taux d'urbanisation le plus important (97,2%) [2]. Ce dernier est dû, essentiellement, à la dynamique démographique interne, au solde migratoire des campagnes vers les villes et à l'immigration sous régionale. Cette forte urbanisation est source de nombreux problèmes: atteintes à l'environnement de diverses natures (eaux polluées, déchets solides, particules atmosphériques...), urbanisation de la pauvreté et chômage endémique. Plus encore, elle entraîne une augmentation importante des besoins alimentaires pour lesquels le Sénégal figure parmi les pays importateurs nets. En effet, entre 1980-84 et 2000-2003, la facture alimentaire du Sénégal est passée de 116 à 276 milliards de FCFA soit un ratio de 15 et 24% des importations respectivement. Cette tendance à la hausse s'est poursuivie dans les années suivantes [3].

C'est dans ce contexte qu'il faut comprendre l'émergence au Sénégal de l'agriculture urbaine (AU), qui est une des solutions proposées et recommandées par l'ONU pour relever les défis de l'urbanisation, notamment dans les villes des pays dits pauvres. Selon la FAO, l'agriculture urbaine et périurbaine est déjà utilisée par environ 700 millions de citoyens (une personne sur quatre environ dans le monde) [4].

De nombreuses études ont mis en exergue les avantages socio-économiques, environnementaux et sanitaires de l'AU [5, 6, 7]. En effet, elle peut constituer une excellente alternative pour la réduction de la pauvreté urbaine et de l'insécurité alimentaire, ainsi que pour l'amélioration de la gestion environnementale par l'utilisation des déchets ménagers et des eaux usées traitées. Elle peut également contribuer au développement d'une économie locale et à l'inclusion sociale des citoyens pauvres.

A Dakar, l'AU est pratiquée dans la zone des *Niayes* où les productions sont diversifiées (fruits, fleurs, élevage...) mais le maraîchage constitue la filière la plus importante et place cette région parmi les premières régions de production de légumes au Sénégal [7]. La production est presque entièrement destinée au marché local.

Malgré ses fonctions d'aménagement urbain et d'approvisionnement alimentaire, cette agriculture connaît de nombreuses difficultés qui ont trait à la disponibilité de l'eau et au foncier. La concurrence entre l'usage agricole des terres et la construction d'un bâti est très

forte et a entraîné une diminution irréversible des surfaces agricoles. Les problèmes de parasites, de nématodes, et de champignons sont nombreux, particulièrement en saison humide.

Il se pose alors pour les maraîchers la nécessité d'améliorer la productivité des surfaces agricoles de façon à pouvoir maintenir et même améliorer leurs revenus. Ceci a conduit à une évolution des pratiques agricoles qui, dorénavant, intègrent l'utilisation des intrants chimiques et en particulier des pesticides.

Ces derniers permettent de réduire significativement les pertes à la récolte en éliminant les ravageurs et les adventices, ce qui augmente de fait les rendements des cultures. Cependant, en dehors de leurs effets bénéfiques, les pesticides peuvent entraîner des conséquences néfastes sur l'homme et la qualité de l'environnement. Ces effets sont bien documentés et constituent une problématique majeure qui soulève beaucoup de questions au niveau national, régional et mondial [8, 9, 10]. Les résidus de pesticides sont retrouvés dans les sols, l'eau et dans les cultures. Ils entrent dans la chaîne alimentaire et finalement sont ingérés par l'homme à travers les aliments et l'eau. 15 à 20% des produits phytosanitaires sont cancérogènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens, c'est à dire qu'ils peuvent créer des malformations congénitales chez l'enfant et des stérilités chez l'homme [11]. De plus, les pesticides peuvent être tenus pour responsables de pertes de biodiversité et de détérioration des habitats naturels [12]. Il a été rapporté des phénomènes de résurgence des pestes, de développement de résistance aux pesticides et de destruction des espèces non cibles. Ces effets sont principalement en relation avec l'utilisation des pesticides en agriculture [12].

Ces risques sanitaires et environnementaux sont majorés par le fait qu'environ 30 % des pesticides commercialisés dans les pays en développement (pour une valeur estimée à 900 millions \$ US par an) ne répondent pas aux normes de qualité internationale [13]. Ces produits de mauvaise qualité contiennent fréquemment des substances dangereuses et des impuretés qui sont interdites ou font l'objet de restrictions sévères. Ce problème se pose avec plus d'acuité dans les pays d'Afrique subsaharienne.

Dans ce contexte, le Sénégal a mis en place plusieurs textes législatifs et réglementaires et ratifié presque l'ensemble des conventions internationales relatives à la gestion des produits chimiques (conventions de Stockholm, de Bale, de Rotterdam, Système Général Harmonisé de classification et d'étiquetage des produits chimiques...). Au plan régional, le Sénégal a

signé l'accord portant réglementation commune sur l'homologation des pesticides dans les pays du CILSS. Parallèlement, il a été créé une Commission Nationale de Gestion des Produits Chimiques (CNGPC) qui est le cadre institutionnel chargé de la gestion des produits chimiques abordée sous l'angle du cycle de vie (importation, exportation, transportation, production, transport, stockage, commercialisation, utilisation..). Elle veille, également, à l'application et à la mise en œuvre des codes et conventions internationaux signés et ratifiés par le Sénégal.

Cependant, l'application de tout cet arsenal juridique se heurte à l'insuffisance des ressources humaines et techniques de l'administration centrale. Ceci a conduit à une utilisation anarchique des produits chimiques, notamment des produits phytosanitaires comme l'ont prouvé des enquêtes menées dans la zone des Niayes et la vallée du fleuve Sénégal [14, 15]. Les risques sanitaires et environnementaux liés à une telle situation sont évidents même s'ils restent faiblement documentés. En effet, les études réalisées ont révélé plusieurs cas d'intoxication aiguë aux pesticides et des manifestations cliniques possiblement en relation avec leur utilisation [14, 16, 15]. Des niveaux de contamination élevés des ressources en eau souterraine notamment dans la zone des Niayes ont été rapportés par une étude réalisée par Cissé *et al.* qui est la seule référence existante dans ce domaine [14].

Cette étude ne s'intéressait, cependant, qu'à la contamination des eaux souterraines par deux groupes chimiques de pesticides (organochlorés et organophosphorés). La contamination des sols qui détermine dans une large part celle de la nappe phréatique n'a pas été prise en compte. Par ailleurs, aucune étude ne s'est intéressée au suivi de l'évolution temporelle de la contamination.

Notre travail vise à faire le bilan environnemental de l'utilisation des produits phytosanitaires dans la zone des Niayes de Dakar à travers l'évaluation de la contamination des ressources et son évolution spatio-temporelle. Les objectifs spécifiques sont de:

- mettre à jour les informations disponibles sur les pratiques d'utilisation des produits phytosanitaires puisque la dernière étude réalisée dans la zone des Niayes remonte à plus de 10 ans ;
- déterminer le niveau de contamination des deux compartiments de l'environnement que sont le sol et l'eau souterraine dans la zone des Niayes à travers des investigations analytiques au niveau de quatre sites ;

- évaluer le niveau de contamination des légumes cultivés au niveau des quatre sites retenus ;
- de suivre l'évolution temporelle de la contamination du sol, de l'eau et des produits horticoles;

Le premier chapitre de ce document est consacré à une présentation de données générales sur le Sénégal et les impacts des pesticides en Afrique. La notion d'agriculture urbaine ainsi que ses potentialités et contraintes seront présentées au cours de ce chapitre qui comporte aussi des éléments d'informations sur l'utilisation des pesticides au Sénégal.

Après leur épandage sur les sols cultivés, une part des pesticides va séjourner au sein du sol, une autre fraction sera transférée vers les autres compartiments en particulier les eaux souterraines par entraînement en profondeur. Une fois dans l'environnement, certains des produits phytosanitaires se dégradent assez rapidement, alors que d'autres persistent plus longtemps. Le devenir des pesticides dans l'environnement et les risques associés de même que la réglementation de la présence de leurs résidus dans l'eau et les aliments font l'objet du chapitre 2.

Dans la zone des Niayes, la diversité des cultures fait appel à un large panel de produits phytosanitaires utilisés de manière inégale. Ainsi, il était indispensable de mettre à jour les informations sur les pesticides utilisés et les méthodes de leur gestion par les maraîchers. Ceci a été rendu possible grâce à des enquêtes dont les résultats seront décrits dans le chapitre 3.

Le chapitre 4 sera consacré aux matériel et méthodes utilisés dans le cadre du travail d'investigations analytiques de la contamination. Ainsi, nous donnerons des éléments d'explications sur le choix des méthodes et des techniques d'extraction et d'analyse mises en œuvre. Nous exposerons les méthodes d'échantillonnage du sol, des eaux souterraines et des légumes puis les méthodes d'analyses. Pour ces dernières nous détaillerons les démarches suivies pour leur validation et les résultats obtenus.

Le cinquième chapitre de ce document est consacré à la description et à l'analyse des niveaux de contamination des eaux souterraines, des sols et des légumes. Ces résultats seront discutés et comparés avec ceux rapportés par d'autres auteurs.

Chapitre 1.

Données sur le Sénégal et les impacts des pesticides en Afrique

Introduction

Le Sénégal à l'instar des autres pays d'Afrique sub-saharienne connaît un accroissement rapide de sa population urbaine dû, d'une part, à l'exode rural qui fait suite à la dégradation de l'agriculture hivernale et d'autre part, à l'immigration sous-régionale. Cette croissance démographique très poussée est à l'origine de nombreux problèmes (chômage élevé et insécurité alimentaire, problèmes de gestion des ressources en eau, des déchets et de l'assainissement). Face à cette situation, l'agriculture urbaine apparaît comme une alternative pour assurer la sécurité alimentaire, résorber le chômage et contribuer à la gestion environnementale (utilisation des déchets organiques solides et des eaux usées). Cependant, l'utilisation d'intrants chimiques en particulier des pesticides peut avoir des conséquences sanitaires et environnementales néfastes.

Nous présentons dans ce chapitre un aperçu sur le Sénégal, le concept d'agriculture urbaine et les implications sanitaires et environnementales liées à l'utilisation des produits phytosanitaires en Afrique.

1. Présentation du Sénégal

1.1. Situation géographique, population et ressources naturelles

Le Sénégal couvre une superficie de 196712 km² et est situé sur la partie la plus avancée du continent africain entre le 12^{ème} et le 16^{ème} degré de latitude Nord et entre le 11°30^{ème} et le 17^{ème} degré de longitude Ouest. Il est limité au Nord par la Mauritanie, à l'Est par le Mali, au Sud par la Guinée Bissau et la Guinée et à l'Ouest par l'Océan Atlantique (Figure 1). Sa population est estimée à 13 567 338 habitants répartie sur 14 régions administratives dont Dakar, qui ne représente que 0,25% du territoire national mais concentre à elle seule 25% de cette population [17].

Le climat est caractérisé par l'alternance d'une saison sèche (novembre à juin) et d'une saison humide (juillet à octobre) avec cependant, une constante, la chaleur. Les pluies diminuent en fréquence et en volume du Sud au Nord (300 mm concentrés en un mois et demi au Nord, 1400 mm répartis en quatre mois au Sud). Les écarts de température sont sensibles d'Ouest en Est. Dakar présente des températures maximale et minimale de 32 et 15°C respectivement, tandis que pour Tambacounda, les valeurs obtenues sont 46 et 17°C respectivement.

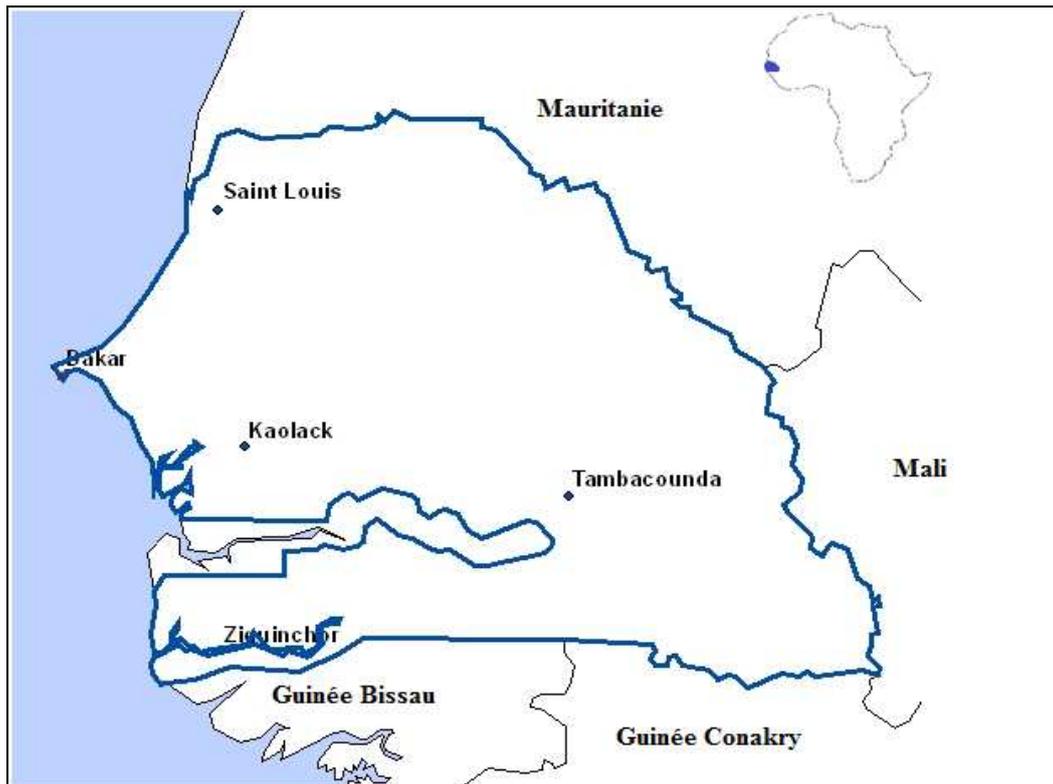


Figure 1-1. Situation géographique du Sénégal [18].

La végétation devient de moins en moins luxuriante quand on remonte vers le Nord. Elle est constituée d'éléments de la grande forêt au Sud, d'une savane arborescente dans la région centrale et d'une steppe à épineuse au Nord.

Les ressources en eaux de surface et souterraines sont importantes au Sénégal, malgré leur inégale répartition spatiale, permettant de compenser l'indigence des précipitations. Les ressources en eaux superficielles du Sénégal sont constituées par les grands fleuves et lacs que sont: les fleuves Sénégal (1700 km de long), Gambie (1150 km de long) et Sine-Saloum, les cours d'eau de la Casamance et de la Kayanga et le lac de Guiers. Cependant, le potentiel hydrique du pays souffre de fortes variations saisonnières et interannuelles, de la baisse piézométrique des nappes, de la forte minéralisation de l'eau de certaines nappes souterraines ainsi que de leur profondeur.

Comme la plupart des pays subsahariens, le Sénégal a une structure macrocéphale avec les centres urbains, comme Dakar, concentrant quasiment l'ensemble des activités politiques et économiques du pays.

1.2. Le fardeau démographique de Dakar

Entre 2000 et 2030, le taux moyen de la croissance annuelle de la population urbaine mondiale est estimé à 1,8 %, presque le double du taux de croissance de la population mondiale [19]. Ce taux est encore plus élevé dans les pays en voie de développement (2,3 % par an). L'Afrique traverse une période historique de changement démographique. En effet, si au début des années 1990 deux tiers des africains vivaient dans les zones rurales, en 2030 la moitié de la population va rejoindre les villes soit 759,4 millions d'habitants [20].

Dans le cas particulier de Dakar, le taux d'accroissement annuel est de 2,96 % entre 2002 et 2006 [21]. Cette forte urbanisation est due, d'une part, à l'exode rural qui fait suite à la dégradation de l'agriculture hivernale et d'autre part, à l'immigration sous-régionale. Cette croissance démographique très poussée est à l'origine de nombreux problèmes socio-économiques (taux de chômage élevé et insécurité alimentaire) et environnementaux (problèmes de gestion des ressources en eau, des déchets et d'assainissement). Dans l'agglomération urbaine de Dakar, le pourcentage de personnes réellement en activité est de 51% environ sur une population active estimée à 1 149 000 soit un taux de chômage de 49% [21]. La forte urbanisation de la ville de Dakar a accentué la demande alimentaire et par conséquent a favorisé la flambée des prix. Dans un contexte socio-économique très difficile (crise mondiale), le pouvoir d'achat des citoyens a chuté et la pauvreté s'installe de plus en plus.

Face à cette situation de précarité, l'agriculture urbaine apparaît comme une alternative non seulement pour assurer la sécurité alimentaire mais pour résorber le chômage.

1.3. Importance du secteur agricole au Sénégal

A l'instar des autres pays de l'UEMOA, le poids du secteur agricole est très important dans le tissu social et économique du Sénégal. Globalement, les deux tiers de la population sont directement dépendants de la production agricole. L'agriculture contribue pour environ 20% au Produit Intérieur Brut national (PIB) pour un PIB nominal estimé à 4 000 milliards de FCFA en 2004 [22]. Cette contribution au PIB est, cependant, plus faible comparée à certains pays de l'UEMOA tels que le Mali (49%) ou la Côte d'Ivoire (31%) [23]. Les principales productions agricoles sont: l'arachide, le mil, le sorgho, le riz, le maïs, le niébé, le coton, la

canne à sucre, la tomate industrielle mais aussi les cultures maraîchères de contre-saison et d'irrigation. En moyenne, le Sénégal exploite par an, 892 000 ha d'arachide huilerie, 35 000 ha d'arachide de bouche, 33 000 ha de coton, 91 500 ha de niébé, 30 600 ha de manioc, 405 ha de patate, 6 200 ha de pastèque, 3 700 de sésame, 935 000 ha de mil, 141 000 ha de sorgho, 106 000 ha de maïs, 77 700 ha de riz, 3 300 ha de fonio et près de 12 000 ha de canne à sucre.

La contribution du Sénégal à la création de la valeur ajoutée agricole régionale (UEMOA) se situe autour de 10% et est inférieure à celle de la Côte d'Ivoire (35%) et du Mali (15%) [23].

2. L'agriculture urbaine (AU)

2.1. Définition et caractéristiques

Mougeot définit l'agriculture urbaine comme: *«une industrie localisée à l'intérieur (intra-urbaine) ou à la périphérie (périurbaine) d'une ville, d'un centre urbain, d'une cité ou d'une métropole, qui se développe, traite et distribue une diversité de nourritures et des produits non alimentaires, réutilisant en grande partie les ressources humaines et matérielles, les produits et services qui se trouvent dans et autour de ces zones urbaines et assure l'approvisionnement en produits et services pour les populations de ces zones urbaines»* [24].

Selon Moustier & Fall, la définition de l'agriculture urbaine est établie par rapport aux flux de ressources et de produits entre l'agriculture et la ville. Ces flux créant des concurrences et des complémentarités entre usages agricoles et non agricoles, apparaissent comme les plus pertinentes et qui font ressortir la spécificité de l'agriculture urbaine [25].

Elle est caractérisée par la proximité des marchés d'écoulement des produits, une forte compétition foncière, un espace limité, l'utilisation de ressources locales (déchets organiques solides, eaux usées...), un faible degré d'organisation, des produits périssables, un haut degré de spécialisation. En fournissant des denrées périssables comme les légumes, les produits laitiers et avicoles, elle est complémentaire à l'agriculture rurale et augmente l'efficacité des systèmes alimentaires nationaux.

2.2. Potentiels et contraintes

2.2.1. Potentiels

L'intérêt pour l'agriculture urbaine au cours de ces dix dernières années se justifie par son impact économique et social dans les villes. En effet, elle contribue de manière évidente au ravitaillement des villes en nourritures en assurant la sécurité alimentaire. Elle est également une réponse adaptée au manque de pouvoir d'achat des citadins. Dans les centres urbains, le manque de revenus se traduit plus directement en manque de nourritures que dans les zones rurales. Les coûts d'approvisionnement et de distribution des aliments du milieu rural au milieu urbain ou d'importation de ces denrées pour les villes augmentent régulièrement. Comme conséquence, l'insécurité alimentaire continue à croître dans les villes [6].

En plus de contribuer à l'amélioration de la sécurité alimentaire et nutritionnelle des producteurs, l'AU fournit des quantités importantes de produits alimentaires aux autres catégories de population. On estime à 200 millions, le nombre de citadins s'adonnant à cette activité et fournissant 15 à 20% des besoins alimentaires mondiaux [5]. L'AU est une source importante de revenus pour un grand nombre de ménages urbains. Elle stimule le développement de micro-entreprises pour la production d'intrants agricoles, le traitement, l'emballage et la commercialisation des produits. Elle peut constituer une stratégie majeure dans la lutte contre la pauvreté et l'intégration sociale des groupes vulnérables en leur fournissant des moyens de subsistance décentes et en prévenant les problèmes sociaux. A Dakar, plus de 70 % du ravitaillement en légumes frais est réalisé par l'AU [7]. Les mêmes tendances ont été notées dans d'autres pays comme le Ghana, le Mali, la Guinée Bissau... (Tableau 1-1).

Tableau 1-1. Contribution de l'agriculture urbaine en vivre dans les villes [26].

Ville	Proportion de la demande fournie
Dakar	70 % des légumes
Bamako	100% des légumes, 50 % produits avicoles
Accra	90 % des légumes
Bissau	90 % des légumes feuilles
Kampala	70 % de viande de volaille et œufs
Singapour	80 % des légumes, 25% de viande de volailles
Shanghai	76 % des légumes

Les données d'une enquête conduite vers la fin des années 90 dans 24 villes à travers le monde, ont indiqué que l'AU représente une source potentielle d'emplois et de revenus pour les populations. Avec la demande en main d'œuvre qui augmente de 2 à 3 % par année des milliers d'emplois peuvent être créés dans la plupart des villes [27].

2.2.2. Contraintes

Le développement de l'agriculture urbaine se heurte à deux problèmes majeurs : la pression foncière et le manque d'eau. En effet en milieu urbain et périurbain, la terre est devenue un enjeu économique important à cause des besoins grandissants en terme de construction d'infrastructures (routes, hôpitaux...) et de logements. La vente d'une parcelle pour la construction de logements est plus rentable à court terme que l'exploitation du terrain à des fins agricoles. Dès lors, le coût du terrain est dissocié de la rentabilité de l'activité agricole [25]. La diminution des surfaces agricoles au profit du bâti est favorisée par des politiques foncières ambiguës de la part des autorités. À cause du caractère souvent informel de l'agriculture urbaine, ce secteur n'est pas pris en compte lors de l'aménagement du territoire [28]. Sur le plan écologique, la réduction des jachères à cause de la diminution des surfaces disponibles mine la qualité des sols (appauvrissement, salinisation).

Le manque d'eau constitue également un facteur limitant très important. Malgré l'absence de pénurie globale d'eau, un nombre croissant de régions reste chroniquement sous stress hydrique. Une étude de la FAO sur la répartition des ressources en eau a montré que près de 70 % des eaux exploitées dans le monde sont utilisées à des fins agricoles et ce taux

devient plus élevé dans les pays en voie de développement. Dans beaucoup de pays africains, la demande en eau excède les ressources disponibles [29]. En Arabie Saoudite, pays aride, la demande en eau pour l'agriculture a augmenté passant de 1,75 à 22,93 billions de m³ par année entre 1975 et 1992 [30]. Une étude portant sur 93 pays en voie de développement a montré que 18 d'entre eux font recours à l'irrigation sur plus de 40 % des terres cultivées et 18 autres en sont entre 20 et 40 % [31]. L'utilisation intensive de l'eau à des fins agricoles fragilise inévitablement la ressource. Par ailleurs, la surexploitation des eaux de la nappe phréatique peut provoquer la détérioration de leur qualité (intrusion du biseau salé en zone côtière).

La variabilité climatique et les changements du climat peuvent encore renforcer la pénurie d'eau. Les études basées sur des modèles montrent que le débit annuel moyen pourrait reculer de 10 à 30 % dans certaines régions sèches des latitudes moyennes et faibles, d'ici le milieu du 21^{ème} siècle. En raison de précipitations réduites, de périodes de pluie modifiées et d'une évapotranspiration plus forte, de nombreuses régions arides vont devenir encore plus sèches. La surface globale concernée par un stress hydrique croissant va atteindre 60 à 75% de la surface globale d'ici 2050 et celle où le stress hydrique recule de 20 à 30%. Dans ce contexte, les régions sèches des pays en voie de développement sont particulièrement vulnérables [32, 33].

3. Utilisation des pesticides en agriculture au Sénégal

L'agriculture sénégalaise consomme en moyenne annuellement 598 tonnes de pesticides solides et 1 336 560 litres de pesticides liquides pour une valeur de près de 11 milliards de francs CFA. Au Sénégal, quelques 300 spécialités sont commercialisées dont seules 189 sont autorisées par le CILSS en Juin 2002. Ces 300 spécialités correspondent à près de 80 matières actives [13]. Les familles chimiques représentées sont les organochlorés, les carbamates, les organophosphorés, les pyréthriinoïdes, les phytohormones de synthèse, les triazines, les amides, les dérivés de l'urée, les dithiocarbamates, les benzimidazolés, les triazoles, les diazoles, les anticoagulants, etc. Les quantités utilisées sont destinées aux traitements des cultures et des denrées stockées et peuvent s'accroître de façon exceptionnelle en cas de fléaux (invasions acridiennes). Parmi les pesticides utilisés au Sénégal, on note la présence des pesticides de la liste PIC et des classes Ia et Ib de l'OMS. Des utilisations de POPs au Sénégal ont été également documentées; les sources probables sont les stocks obsolètes

existants au Sénégal et le trafic international illicite car le Sénégal ne conditionne pas de pesticides POPs et n'importe pas officiellement ces pesticides.

Les quantités utilisées dans le secteur maraîcher sont de l'ordre de 225 000 à 250 000 litres et de 200 à 250 tonnes de poudres et granulés [13].

La plupart des produits phytosanitaires vendus au Sénégal sont formulés sur place par la SPIA et la SENCHIM soit pour leur propre compte, soit pour le compte de sociétés étrangères. Une partie non négligeable du commerce de ces produits chimiques relève du secteur informel.

Cette utilisation de pesticides est une cause majeure de pollution des eaux de surface, du sol et du sous-sol mais aussi un facteur de risques sanitaires [34, 35].

4. Implications sanitaires et environnementales de l'utilisation des pesticides en Afrique

4.1. Les intoxications aux pesticides en Afrique

En dépit de la faiblesse de sa part dans le commerce mondial de pesticides (4%), l'Afrique reste l'une des régions où les pesticides causent le plus de problèmes, totalisant la moitié des empoisonnements accidentels et plus de 75 % des cas mortels [36]. Ce nombre élevé de décès est dû à un déficit de prise en charge correcte des cas d'intoxication lié à l'insuffisance voire l'inexistence de structures spécialisées. Les cas d'intoxications chroniques (cancers, atteintes nerveuses, stérilité et malformations...) ne sont pas pris en compte dans ces données. De nombreux facteurs socio-économiques permettent d'expliquer cette situation tels que le taux d'analphabétisme élevé, le faible niveau économique, l'absence d'équipements de protection individuelle, de lieux de stockage adéquats, le non respect des bonnes pratiques...

En l'absence de systèmes de surveillance adaptés, de centres antipoison, il est quasiment impossible d'avoir des chiffres officiels et des statistiques fiables sur le nombre de cas d'intoxication, d'accident et de décès dus aux pesticides. Cependant, quelques exemples puisés de la littérature permettent d'avoir une indication sur la situation.

L'endosulfan, pesticide organochloré utilisé dans la lutte contre *Helicoverpa armigera* sur le coton et dont l'utilisation a été récemment interdite par les pays membres du CILSS, a provoqué de nombreux accidents [37]. Des intoxications dues à cette molécule ont été signalées au Bénin où 37 personnes dont des agriculteurs sont mortes entre Mai et Septembre 1999, tandis que 36 autres ont souffert d'intoxications sévères dans le département du Borgou.

En outre, 105 cas dont 9 décès dus à l'endosulfan ont été rapportés entre Mai 2007 et Juillet 2008 dans ce même pays [38]. Le nombre annuel de cas d'intoxications dus aux pesticides au Mali, a été estimé à près de 329 avec 30 à 210 décès et de 1150 à 1980 cas d'intoxication chronique. Au Burkina Faso, une étude réalisée sur un échantillon de 100 producteurs dans la zone cotonnière de Gourma (Burkina Faso), révèle que 92 % des enquêtés souffraient de maux de têtes sévères, 83% de vertiges, 54% de tremblements des mains, 21% de nausées, vomissements et troubles de la vision, 13% de transpiration excessive, 8% d'étourdissements et d'hypersalivation. Ces manifestations survenaient, généralement, quelques heures ou quelques jours après l'utilisation des pesticides (46 % des cas). Cependant, 13% des cas sont arrivés pendant l'utilisation des produits et étaient les incidents les plus sérieux [36]. Bien que le pesticide responsable n'ait pas été formellement identifié, tout porte à croire que le produit toxique n'est autre que l'endosulfan. Au Tchad, dans la région de Forcha (Ouest de Ndjamena), 10 personnes d'une même famille ont été intoxiquées suite à la consommation de salades contaminées par les pesticides et quatre d'entre elles en sont finalement décédées. En 1998, cinq paysans sont morts dans la ville de Boutouri au Sud-Est du Cameroun après avoir consommé un plat à base de manioc contaminé par un raticide [36].

Entre Janvier 1992 et décembre 2007, le centre antipoison marocain a enregistré plus de 2609 cas d'intoxication [39].

Au Sénégal, PAN Africa a recensé 258 cas d'intoxication entre 2002 et 2005 [36]. Selon une étude menée par Sène en 2008 dans la zone des Niayes centrales et portant sur 250 maraîchers, 50 % d'entre eux avaient développé des signes cliniques en relation possible avec une intoxication. Les signes cliniques cités par les producteurs étaient les vertiges (10%), les migraines (6%), les douleurs abdominales (8%), les irritations de la peau et des yeux (8%) [15]. Wade a rapporté dans ses travaux de thèse, que 35 % des maraîchers interrogés au niveau des sites de Thiès et Mbao avaient déclaré avoir souffert d'intoxication à la suite d'une opération de traitement par les pesticides. Certains signes rapportés rappelaient les effets muscariniques des organophosphorés (nausées, vomissements, sensation de constriction thoracique, bronchospasme, hypersécrétion bronchique, céphalées ...) [16]. Cissé et *al.* ont rapporté au cours d'une étude réalisée dans la zone des Niayes de Dakar que 25 % des producteurs enquêtés ont été victimes d'une intoxication, dont la plus fréquente s'accompagne de signes neurologiques (nausées, vertiges, étourdissements, etc.) après ou lors des traitements [14].

Les intoxications dues aux pesticides sont un problème de santé publique dans de nombreux pays africains. Malheureusement, leur documentation n'est pas facile car les

statistiques ne sont pas disponibles dans les structures sanitaires qui sont très peu outillées pour déceler des cas d'intoxication.

4.2. Impacts environnementaux

4.2.1. Contamination des eaux superficielles et souterraines

Les données sur la contamination des eaux aussi bien superficielles que souterraines en Afrique ne sont pas nombreuses. Cependant, on peut citer l'exemple de quelques pays où des travaux ont été réalisés dans ce domaine.

En Côte d'Ivoire, une étude réalisée par Traoré et *al.* en 2006, a montré la présence de nombreuses matières actives (insecticides, herbicides et fongicides) avec des teneurs cumulées pouvant atteindre 25,63 µg/L par endroit. Au total, 67 % des puits prospectés étaient contaminés. Les pesticides organochlorés (endosulfan et hexachlorocyclohexane (HCH)) étaient détectés dans 78 % des puits contaminés alors que les organophosphorés, les plus retrouvés étaient le profénofos (9,5 µg/L), le malathion (2,7 µg/L) et le chlorpyrifos (3,58 µg/L). Les zones les plus touchées par cette contamination de l'eau souterraine par les pesticides étaient celles où sont pratiquées les cultures maraîchères et celles de la banane [40].

Kishimba et *al.*, réalisant une synthèse de travaux portant sur l'évaluation du niveau de contamination des eaux en Tanzanie, ont signalé la présence du DDT et ses métabolites (0,4 à 9 µg/L), du HCH et ses isomères (0,2 à 1,7 µg/L) et de la dieldrine (0,6 µg/L) dans des eaux de rivières et de mer du lac Victoria et de son bassin, des côtes de Dar es Salaam et du bassin Mahonda-Makoba de Zanzibar [41, 42]. Mwevura avait trouvé des concentrations en résidus de pesticides organochlorés qui oscillaient entre 0,1 et 0,39 µg/L pour le DDT, 0,08 et 0,45 µg/L pour le DDE, 0,21 et 2,49 µg/L pour la dieldrine et 0,2 µg/L pour le lindane dans les eaux de la zone côtière de Dar es Salaam [43].

En Afrique du Sud, Fatoki et Awofolu ont rapporté des concentrations en pesticides organochlorés allant de 5,5 à 210 ng/L dans les eaux du East London Harbour qui reçoit des effluents domestiques et industriels et de 5,7 à 450 ng/L dans les eaux du fleuve Buffalo River traversant des zones agricoles [35].

Mawussi a décelé la présence de DDT (0,11 et 0,15 µg/L), d'aldrine (0,07 µg/L), d'endrine (0,13 µg/L), d'heptachlor (0,33 µg/L), d'heptachlor époxyde (0,09 µg/L), d' α endosulfan (0,29-0,32 µg/L) et de β endosulfan (0,25-0,40 µg/L) dans les eaux des fleuves Anié, Mono et de puits à Adéta au Togo [34]. Dans ce même registre, une autre étude réalisée

par Edoh en 1991 dans la ville de Lomé, avait fait apparaître que les eaux de robinet et de puits servant d'eau de boisson et/ou d'arrosage des cultures maraîchères présentaient des niveaux de résidus d'aldrine, de dieldrine et d'heptachlor 43 fois supérieurs à ceux admis par les normes de l'Union Européenne et de l'OMS [44].

Des résidus de pesticides organochlorés ont été décelés par Nwankwoala et Osibanjo dans les eaux superficielles d'Ibadan au Nigeria à des concentrations variées: dieldrine (0,018-0,657 $\mu\text{g/L}$), lindane (0,007-0,297 $\mu\text{g/L}$), heptachlor (0,004-0,202 $\mu\text{g/L}$), aldrine (0,04 $\mu\text{g/L}$), endosulfan (0,43 $\mu\text{g/L}$) et DDT total (1,266 $\mu\text{g/L}$) [45].

Cissé et *al.* avaient décelé des résidus de lindane (0,22 $\mu\text{g/L}$), d' α -endosulfan (1,26 $\mu\text{g/L}$) et de β -endosulfan (1,84 $\mu\text{g/L}$) dans les eaux de la nappe phréatique au Sénégal dans la zone des Niayes à Dakar [14].

Au Kenya, les concentrations moyennes résiduelles de DDT, DDD, DDE, lindane, heptachlor et aldrine dans les eaux du lac Nakuru étaient respectivement de 1,09, 6,89, 0,90, 1,33, 3,85 et 4,54 $\mu\text{g/L}$ [46].

Dans l'ensemble, les niveaux de contamination rapportés dans la littérature et concernant aussi bien les eaux superficielles que souterraines dépassent les normes de potabilité admises par l'OMS.

4.2.2. Contamination des sols

Les données de contamination disponibles révèlent une réelle contamination des sols en Afrique par les produits phytosanitaires.

Dans une étude réalisée par Mawussi au Togo, les concentrations moyennes de DDT, DDE et DDD variaient de 0,31 à 11,55 $\mu\text{g/kg}$ dans les sols de la zone cotonnière et de 0,21 à 78,60 $\mu\text{g/kg}$ dans les sols de la zone de café et cacao. Les niveaux de concentration résiduelle des autres pesticides détectés variaient de 0,32 à 2,45 $\mu\text{g/kg}$ pour l'aldrine, de 0,48 à 13,40 $\mu\text{g/kg}$ pour la dieldrine, de 0,85 à 3,11 $\mu\text{g/kg}$ pour l'heptachlor dans la zone cotonnière, de 2,23 à 23,59 $\mu\text{g/kg}$ pour l' α endosulfan et de 0,16 à 1,64 $\mu\text{g/kg}$ pour le β endosulfan [34].

En Ouganda, les niveaux de résidus de pesticides organochlorés dans les sols de Kihiihii variaient du non détectable à 59 $\mu\text{g/kg}$ avec une fréquence de détection du pp'-DDT, pp'-DDE et du pp'-DDD de 47, 24 et 11% respectivement. Les taux de détection de la dieldrine, de l'endosulfan α , β et sulfate étaient de 21, 26, 31 et 19% respectivement [47].

Oyedele et *al.*, dans une étude réalisée dans des fermes agricoles d'Oke-Osun à Osogbo au Nigéria en 2010, ont rapporté des teneurs moyennes saisonnières en pesticides

organochlorés (OCPs) en $\mu\text{g}/\text{kg}$ de 13,09 pour le β HCH, 30,74 pour le α HCH et 82,88 pour le pp'-DDT [48].

Au Bénin, l'aldrine, le 4,4' DDT, l'endosulfan, la dieldrine, l'endrine, l'heptachlor et le lindane ont été détectés dans les sols des périmètres maraîchers de Cotonou à des concentrations respectives de 0,496, 4,8, 7,975, 2,15, 3,568, 0,725 et 2,457 $\mu\text{g}/\text{kg}$ [49].

L'analyse des sols des régions productrices de coton au Mali a révélé la présence de DDE (20-121 $\mu\text{g}/\text{kg}$), de DDD (6 $\mu\text{g}/\text{kg}$), de DDT (6-11 $\mu\text{g}/\text{kg}$), d' α endosulfan (6-10 $\mu\text{g}/\text{kg}$) et du β endosulfan (26,4-37 $\mu\text{g}/\text{kg}$) [50].

Des concentrations de DDT total de 20 $\mu\text{g}/\text{kg}$ et de HCHs de 59 $\mu\text{g}/\text{kg}$ ont été mesurées dans les sols en Tanzanie [41].

Ainsi, les niveaux de contamination rapportés dans la littérature sont inférieurs au seuil de référence (100 $\mu\text{g}/\text{kg}^{-1}$) marquant la limite entre sol contaminé et sol non contaminé selon les directives de la protection des sols du Canada [34]. Cependant, elles sont suffisamment élevées pour constituer une source de dissémination de la contamination vers les autres compartiments de l'environnement et les denrées alimentaires.

4.2.3. Contamination des denrées alimentaires: cas des légumes

Peu de publications d'envergure internationale ont été faites sur la contamination des légumes en Afrique mais les données disponibles dans la littérature donnent une idée de l'ampleur du phénomène.

Ainsi au Ghana, Bempah et *al.* ont évalué la présence de résidus de pesticide dans 240 échantillons de légumes collectés auprès de centres commerciaux (supermarchés, épiceries et marchés) de la région du Grand Accra. Des résidus de pesticide ont été retrouvés dans 75% des échantillons de légumes provenant de supermarchés, dans 69% de ceux des épiceries et dans 66% de ceux des marchés. Les concentrations retrouvées se situaient au-delà des Limites Maximales de Résidus (LMR) dans 31,5% des échantillons. Les résultats montraient aussi que 26% des échantillons de carottes, 39% de ceux de choux, 16% de ceux de salade et 30% de ceux de tomate contenaient au moins un résidu de pesticide. Les pesticides, les plus fréquemment détectés, étaient o,p'-DDE, p,p'-DDE and o,p'-DDD à des teneurs dépassant parfois les LMR pour la tomate et le chou. D'autres pesticides tels que le lindane, l'heptachlor et son métabolite ainsi que le DDT et ses isomères ont été moins fréquemment retrouvés. Les concentrations totales en résidus de pesticides établies montrent que la tomate avait les teneurs les plus élevées suivie du chou, de la carotte et de la laitue [51].

Au Nigéria, des résidus de pesticides organochlorés ont été détectés dans les légumes à des fréquences de 95, 53, 50 et 30% respectivement pour le HCH total, le HCB, le DDT total et l'aldrine [52].

En Egypte, Farag *et al.* ont porté leurs investigations sur 132 échantillons de fruits, de légumes, d'herbes et d'épices collectés au niveau des marchés locaux. Des résidus de pesticide ont été détectés dans 72 échantillons dont un seul a dépassé les LMR. Le nombre de pesticide retrouvé était de un pour 43,18% des échantillons, de deux pour 6,06% et de trois et plus pour 5,3%. Six des pesticides dont les résidus ont été détectés sont considérés comme cancérogènes [53].

Dans une étude portant sur l'analyse des résidus de pesticides présents dans les tomates et les poivrons cultivés dans la région de Souss-Massa, les résultats obtenus montraient la présence de l'endosulfan, du dicofol, du difénoconazole, de la deltaméthrine, de la cyperméthrine respectivement dans 32, 25, 22, 8 et 6% des échantillons. D'autres matières actives ont été retrouvées à des fréquences assez faibles. Des dépassements des LMR ont été observés pour la cyperméthrine, le dicofol, le difénoconazole et le fenazaquin et concernaient 20% des échantillons. De même, sur quatre vingt six échantillons de poivron analysés, les matières actives présentes étaient l'endosulfan, l'azoxystrobine, la deltaméthrine, la cyperméthrine, le chlorothalonil, le bifenthrine, la λ cyhalothrine et la procymidone. Deux échantillons avaient enregistré des dépassements de LMR portant sur l'azoxystrobine et le chlorothalonil [54].

Conclusion

La Sénégal, à l'instar des autres pays d'Afrique, connaît un fort taux d'urbanisation illustré en grande partie par Dakar (taux d'accroissement annuel de 2,96%). Cette région qui ne représente que 0,25% du territoire national concentre 25% de la population. Comme nous l'avons vu cette situation a ses conséquences que sont le chômage endémique des jeunes, l'insécurité alimentaire et les problèmes environnementaux. Dans ce contexte, l'agriculture offre de réelles opportunités d'autant plus que son poids est très important dans le tissu social et économique du pays. Elle représente plus de 20% du PIB et les deux tiers de la population sont directement dépendants de la production agricole. Sa composante urbaine et périurbaine a gagné en importance surtout à Dakar et contribue, dans une large mesure, à la satisfaction des besoins alimentaires des populations et à la création de sources de revenus pour les citoyens qui s'adonnent à cette activité. Cependant, la spéculation foncière née des besoins de

logements de la population et de création d'infrastructures a fortement réduit les espaces dédiés. Les maraîchers, désormais contraints de mener leurs activités dans des espaces plus réduits, font appel de plus en plus aux intrants chimiques pour améliorer leur production. Parmi les produits chimiques utilisés, figurent en bonne place les produits phytosanitaires dont certains sont d'utilisation restreinte ou interdite. Elle est alors source de nuisances pour l'homme et son environnement comme en atteste les nombreux travaux réalisés en Afrique. Le devenir de ces substances est, cependant, fortement commandé par leurs propriétés physicochimiques.

Chapitre 2.

Présence des pesticides dans l'environnement et risques associés

Introduction

Les produits phytosanitaires utilisés en agriculture appartiennent à différentes familles chimiques et possèdent ainsi des propriétés diverses, lesquelles conditionnent, en partie, leur devenir dans l'environnement. En effet, une fois appliqués, ils vont subir divers processus de rétention, de transfert et/ou de dégradation aboutissant à la pollution des sols, de l'eau, de l'atmosphère et des denrées alimentaires ou au contraire à leur élimination.

Ce chapitre traite de la nature et des propriétés physico-chimiques de ces pesticides, de leur devenir dans l'environnement, des risques résultant de leur usage et de la problématique des résidus de pesticide dans les aliments et l'eau.

1. Nature et propriétés physico-chimiques générales des pesticides

Les pesticides sont des substances ou préparations permettant de lutter contre les ennemis des cultures et des produits récoltés. Leur composition élémentaire et leur structure chimique très variées sont à la base de propriétés physico-chimiques et biologiques très diverses. Ces propriétés, en particulier chimiques, conditionnent leur comportement dans l'environnement. Selon la nature chimique, il existe trois catégories de pesticides que sont les pesticides inorganiques, les pesticides organométalliques et les pesticides organiques. Ces derniers constituent, de loin, le groupe le plus important et représentent l'essentiel des pesticides utilisés en agriculture

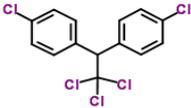
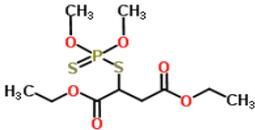
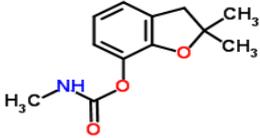
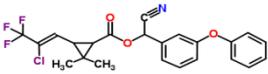
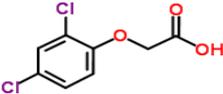
1.1. Nature chimique des pesticides organiques

Les pesticides organiques appartiennent à diverses familles chimiques regroupant chacune un ensemble de molécules dérivées d'un groupe d'atomes qui constituent une structure de base. Il existe actuellement plus de 80 familles chimiques constituées par un nombre de substances très variable dont certaines représentées par un seul pesticide [55]. Cependant, il faut noter qu'il n'existe pas de relations univoques simples entre une famille chimique et les propriétés des molécules qui ne dépendent pas seulement de l'existence d'un groupe fonctionnel caractéristique mais aussi de celle de motifs moléculaires particuliers (noyaux aromatiques ou chaînes aromatiques, par exemple). Ceci explique les difficultés liées à la réalisation d'une typologie des familles regroupant tous les pesticides. Néanmoins, une classification chimique se fondant sur la présence d'un groupe principal d'atomes, l'arrangement cyclique ou aliphatique des atomes, la présence d'atomes particuliers ou de

Chapitre 2. Présence des pesticides dans l'environnement et risques associés

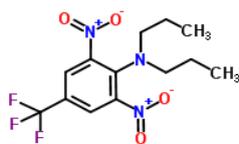
groupes secondaires d'atomes peut être faite. Le tableau 2-1 dresse une liste des principales familles chimiques sur cette base avec un représentant pour chacune d'elle.

Tableau 2-1. Principales familles chimiques de pesticides identifiées par la présence de groupement fonctionnel, d'atomes particuliers ou de groupes secondaires d'atomes.

Famille chimique	Représentant	
	Formule développée	Nom
Organochlorés		dichlorodiphényle-trichloroéthane ou DDT
Organophosphorés		malathion
Carbamates		carbofuran
Pyréthroïdes		λ cyhalothrine
Acide carboxylique		(2,4-dichlorophénoxy) acide acétique ou 2,4-D

Chapitre 2. Présence des pesticides dans l'environnement et risques associés

Amine



trifluraline

Hétérocycle azotés

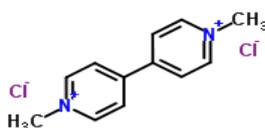
- Triazine



Atrazine

- Bipyridinium

(ammonium
quaternaire)



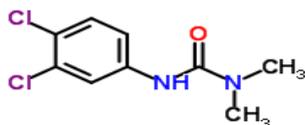
paraquat

Azoles



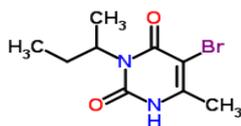
tétraconazole

Urées substituées



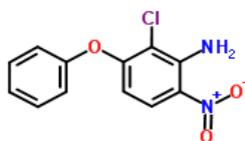
diuron

Uraciles



bromacil

Diphényle éther



aclonifen

1.2. Propriétés physico-chimiques générales des pesticides

La grande variété structurale des pesticides est à l'origine d'une grande diversité de propriétés physico-chimiques dont dépend leur comportement dans les différents compartiments de l'environnement, le sol, les eaux et l'atmosphère. En effet, le potentiel de transfert des produits phytosanitaires peut être évalué à partir de quelques propriétés physico-chimiques dont les plus importantes sont la solubilité, le coefficient de partage octanol/eau (K_{OW}), la pression de vapeur, la constante de Henry (K_H), le coefficient de partage sol/eau (K_d).

1.2.1. Solubilité et coefficient de partage octanol/eau (K_{OW})

La solubilité dans l'eau d'une molécule traduit sa facilité de dissolution après application. Les valeurs de solubilité des pesticides dans l'eau dépendent de la composition et de la structure chimique des molécules. Comme elles sont très diverses, les valeurs de solubilité le sont aussi. La solubilité des pesticides couvre un domaine de valeurs considérable d'environ douze ordres de grandeur. Les pesticides peuvent être regroupés approximativement en cinq catégories en fonction de ce critère comme illustré par le tableau 2-2.

Tableau 2-2. Catégorie de pesticides regroupés selon leur solubilité [56].

Domaine de solubilité dans l'eau mg.L-1	Familles chimiques	Caractère hydrophile	Polarité	Caractère hydrophobe
10^{-3} à 10^{-11}	HAP, PCB	-	-	+
10^{-4} à 10	Organochlorés, Pyréthrinoides	↓	↓	↑
10^{-1} à 10^2	2,6-dinitroanilines, dérivés Pyrimidiques	↓	↓	↑
10 à 10^3	Azoles, Beenzamides, Urées	↓	↓	↑
10 à 10^7	Anilides, Carbamates, Organophosphorés	+	+	-

Le coefficient de partage d'un composé organique entre l'octanol (C_{oct}) et l'eau (C_w) est défini par le rapport de ses concentrations dans les deux phases à l'équilibre (coefficient sans dimension).

$$K_{OW} = C_{oct} \text{ (mol/L)} / C_w \text{ (mol/L)} \quad (2-1)$$

La composition et la structure chimiques des molécules de pesticide sont très variées et leur confèrent des propriétés hydrophobes elles aussi très diverses, même au sein d'une famille chimique. Le coefficient K_{OW} possède des valeurs qui s'étendent sur un domaine d'une dizaine d'ordres de grandeur. Des pesticides comme les pyréthriinoïdes sont très hydrophobes, d'autres, au contraire, le sont peu comme certains organophosphorés et urées. Une grande partie d'entre eux possède des valeurs de K_{OW} comprises entre 10^2 et 10^5 , ce qui indique de caractères hydrophiles et hydrophobes moyens [56].

1.2.2. Pression de vapeur et coefficient de la loi de Henry (K_H)

Les molécules d'une substance dans un état condensé sont constamment soumises à l'agitation thermique et certaines peuvent acquérir une énergie suffisante pour rompre leurs liaisons avec les molécules voisines et s'échapper dans l'air. Il existe donc toujours des molécules à l'état gazeux dans l'air au contact d'un liquide ou d'un solide, d'où l'existence d'une pression de vapeur.

Des valeurs de pression de vapeur sont publiées pour la plupart des pesticides et couvrent un très large domaine, environ douze ordres de grandeur. Elles peuvent être très variables à l'intérieur d'une même famille chimique. Les organochlorés et les 2,6 dinitroanilines ont les pressions de vapeur les plus élevées tandis que les azoles et les thiocarbamates ont celles les plus basses. Les valeurs de pression de vapeur les plus fréquentes pour les pesticides sont comprises entre 10^{-3} et 10^{-6} Pa [55]. On peut considérer qu'un pesticide possédant une pression de vapeur supérieure à 10^{-2} Pa est suffisamment volatil pour nécessiter des précautions particulières d'emploi.

Le K_H correspond au rapport, à l'équilibre, des concentrations d'un composé organique dans l'air et dans une solution aqueuse et est donné par la formule de l'équation 2-2:

$$K_H = P_{vi} / C_{wi} \quad (2-2)$$

où P_{vi} est la pression partielle du composé organique i et C_{wi} , la concentration du composé dans la solution aqueuse. Dans la littérature, il est exprimé sous différentes unités: Pa.L/mg, Pa.L/g, Pa.L/mol, Pa.m³/mol, atm.L/mol.

La constante de Henry peut servir à estimer la tendance d'un produit à se volatiliser et donc à passer dans l'atmosphère à partir de la phase aqueuse du sol (Figure 2-1). Il a été montré que les pesticides ayant une pression de vapeur très élevée se volatilisent plus facilement [57]. Les valeurs de K_H des pesticides couvrent un très vaste domaine et sont très variables au sein d'une même famille chimique.

1.2.3. Coefficient d'adsorption (K_d)

Le coefficient de distribution solide/liquide (K_d) est le ratio entre la quantité de pesticide adsorbée sur le sol et la concentration en pesticide en solution à l'équilibre.

$$K_d = \frac{\text{Quantité de pesticide adsorbée par unité de masse}}{\text{Concentration de pesticide de la solution à l'équilibre}} \quad (2-3)$$

Afin de réduire la variabilité du K_d et de mettre au même niveau les différents adsorbants, il est possible de calculer un coefficient normalisé pour le contenu en carbone organique (CO) des sols, le K_{OC} , déterminé avec l'équation (4) :

$$K_{OC} = (K_d / \% \text{ CO}) \times 100 \quad (2-4)$$

Le K_{OC} caractérise l'affinité des molécules non ioniques pour les sols. Le tableau 2-3 donne les classes de mobilité définies en fonction du K_{OC} et des exemples de pesticides correspondants dont certains font partie de notre étude.

Plus un pesticide possède un K_{OC} élevé, plus il est susceptible d'être retenu sur les particules du sol. Cependant, les pesticides fortement retenus sont susceptibles d'être mobilisés par transport particulaire lors d'épisodes de ruissellement ou d'érosion, ou en présence d'écoulements préférentiels dans les profils des sols [58].

En général, les pesticides anioniques sont les moins adsorbés dans la plupart des sols tandis que ceux cationiques figurent parmi ceux qui s'adsorbent le plus. Parmi les pesticides non ioniques les plus adsorbés, on peut citer les phénylurées, les dinitroanilines et les pyréthrinoïdes. Il faut noter que les valeurs de K_{OC} des pesticides sont très dispersées, la plupart étant comprise entre 10 et 10^5 ml/g de carbone organique [59].

Tableau 2-3. Classes de mobilité des pesticides et exemples [60].

K_{OC}	Classe de mobilité	Exemples
> 5000	Immobile	DDT, DDE, deltaméthrine
2000-5000	Faible mobilité	endosulfan, dicofol, parathion méthyle
500-2000	Légèrement mobile	malathion, lindane, linuron
150-500	Mobilité intermédiaire	fénitrothion, carbaryl, diazinon
50-150	Hautement mobile	méthomyl, atrazine, simazine
0-50	Très Mobile	diméthoate, carbofuran

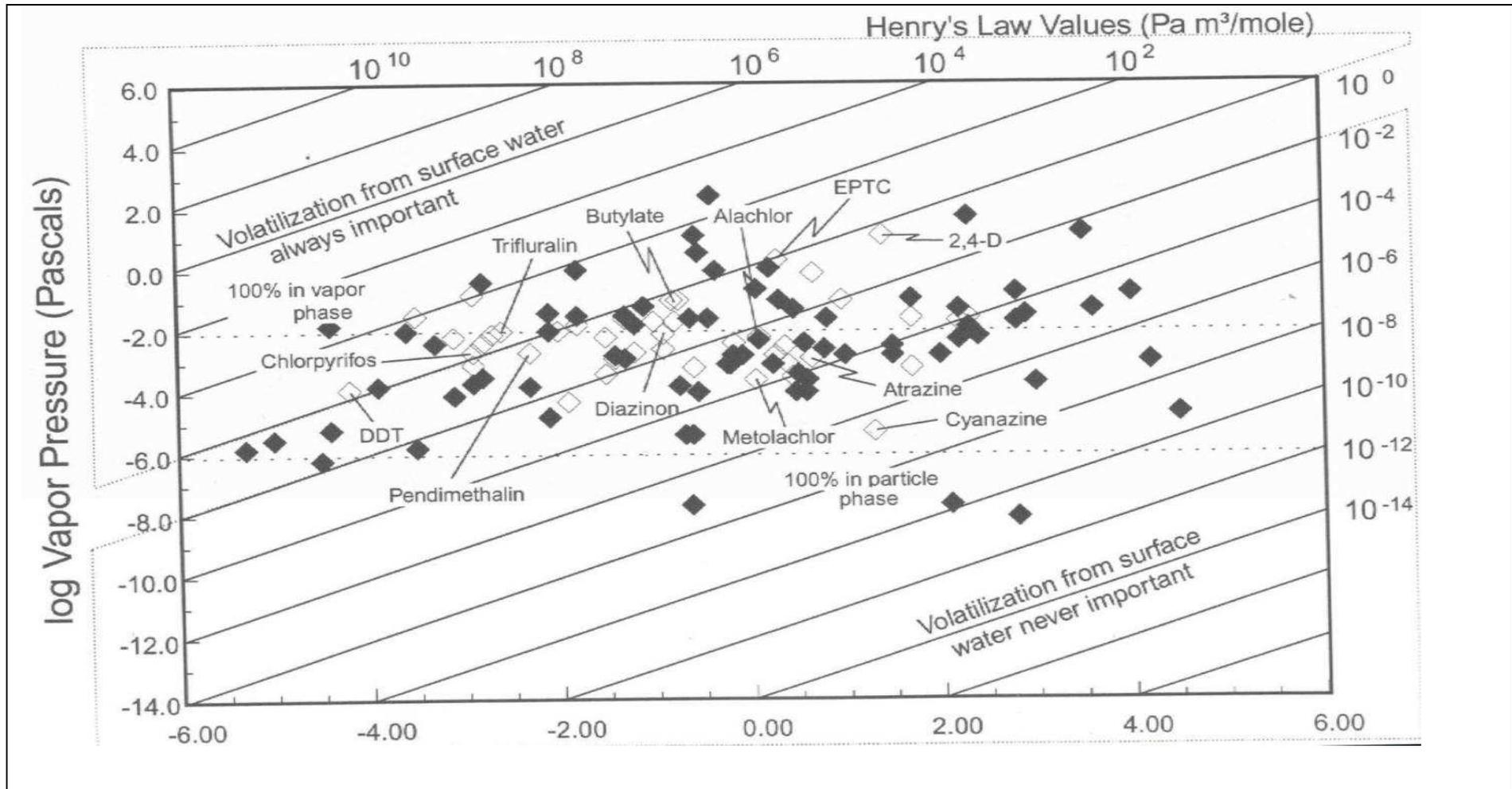


Figure 2-1. Relation entre la pression de vapeur, la solubilité et la volatilisation pour certains pesticides [61].

- ◆ Pesticides non détectés dans l'atmosphère
- ◇ Pesticides détectés dans l'atmosphère

1.2.4. Le temps de demi-vie (DT50)

Le temps de demi-vie est la période de temps nécessaire pour dégrader la moitié de la quantité de pesticide présente dans le sol. Plusieurs facteurs abiotiques influencent la demi-vie des pesticides dans le sol (populations microbiennes, humidité du sol, température). Les temps de demi-vie varient de 30 jours ou moins pour les pesticides non persistants, de 31 à 99 jours pour ceux modérément persistants et de plus de 100 jours pour les pesticides persistants.

Les valeurs de demi-vie au laboratoire couvrent un domaine étendu de moins de 10 jours à plus de 200 jours et plus de la moitié des pesticides ont une demi-vie de dégradation au laboratoire inférieure à 50 jours. Des exemples de valeurs moyennes extrêmes sont donnés dans le tableau 2-4 [56].

Tableau 2-4. Exemples de valeurs moyennes extrêmes de la durée de demi-vie de disparition observée au laboratoire.

Famille chimique	Valeur minimum		Valeur maximum	
	DT50 (disp), j	Pesticide	DT50 (disp), j	Pesticide
1,3,5-Triazines	82	métribuzine	152	prométryne
Acides phénoxyalcanoïques	8	mécoprop	31	2,4-D
Azole	3	difénoconazole	1648	diniconazole
Carbamates	3	carbosulfan	202	carbofuran
Organophosphorés	3	mévinphos	45	cadusafos
Pyréthroïdes	13	bétacyfluthrine	140	alphaméthrine
Sulfonylurées	4	thifensulfuron méthyle	137	flazasulfuron
Urées substituées	19	isoproturon	87	linuron

Ainsi, la prise en compte de l'ensemble de ces propriétés physico-chimiques permet de déterminer, a priori, le comportement d'une molécule dans l'environnement et de ce fait, le risque de pollution. Toutefois, ces constantes et le devenir des molécules sont modulés par les caractéristiques du sol, le climat de la région concernée et les conditions d'usage de ces produits phytosanitaires.

2. Devenir des pesticides dans l'environnement

L'évolution des pesticides dans l'environnement dépend de leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, K_{OC} , DT50...) ainsi que des caractéristiques pédoclimatiques et topographiques du terroir (structure, texture du sol, matière organique, biodiversité,

microorganismes...). Après épandage, ils atteignent le sol où ils peuvent être soumis à des processus de rétention, de transfert vers les eaux souterraines et de transfert vers l'atmosphère par volatilisation ou érosion. Ils peuvent aussi faire l'objet de dégradation biologique par les microorganismes du sol (biodégradation) et de dégradation abiotique (réactions d'hydrolyse, d'oxydoréduction, de photodégradation) (Figure 2-2).

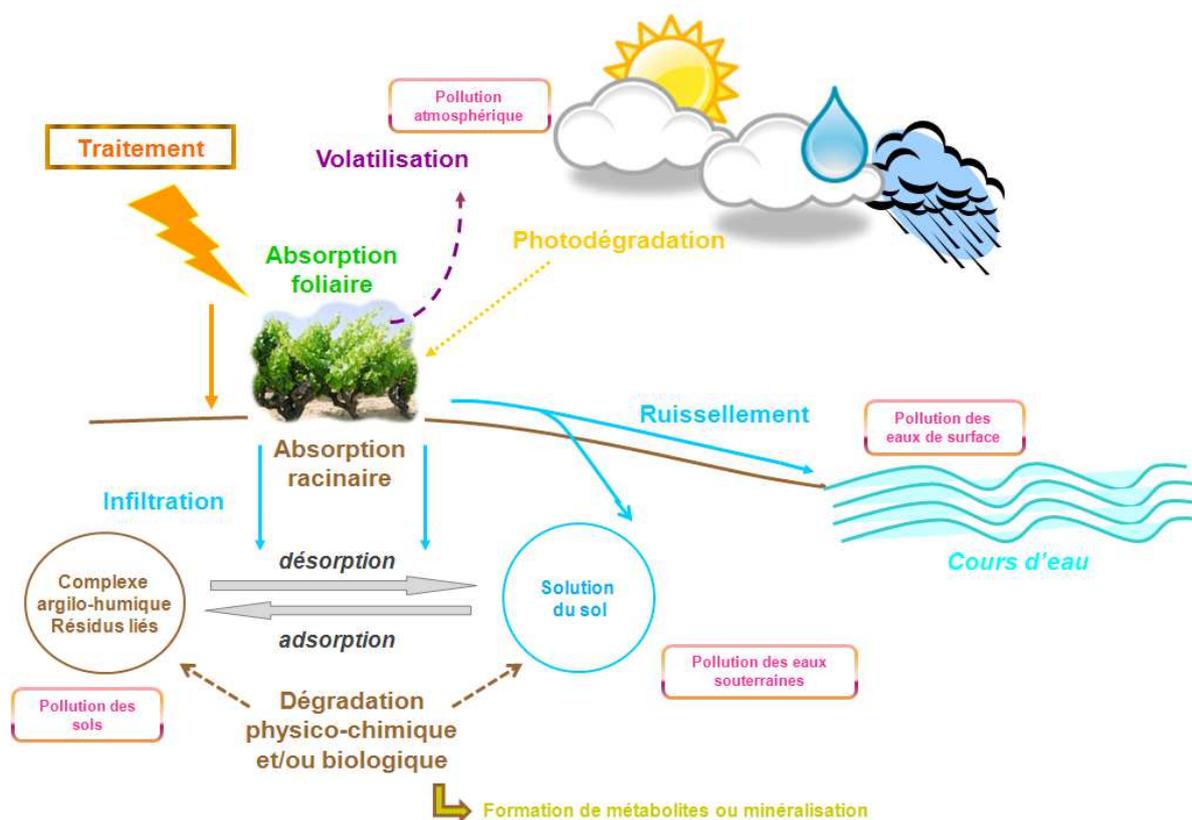


Figure 2-2. Devenir des pesticides dans l'environnement après application.

2.1. La rétention des pesticides sur les particules du sol

C'est un processus immobilisant plus ou moins longtemps les molécules de pesticides et joue un rôle central dans le déterminisme de leur biodisponibilité et de leur transfert. Les phénomènes impliqués peuvent être physico-chimiques (adsorption, stabilisation chimique et stabilisation physique) ou biologiques (biosorption ou absorption). L'adsorption est plus fréquemment observée et aussi mieux connue que les autres phénomènes et concerne les espèces chimiques à l'état gazeux ou à l'état dissous. Elle a lieu, en général pour les pesticides, à l'interface liquide/solide entre la solution du sol et les constituants solides ou la

phase liquide interstitielle et les sédiments. Elle dépend des propriétés physico-chimiques des pesticides et des adsorbants.

2.1.1. Influence des propriétés physico-chimiques des pesticides

L'ionisation influence l'adsorption dans la mesure où les molécules en fonction de leur charge ont des comportements différents. Les cations, par exemple, sont toujours très fortement adsorbés par les minéraux argileux portant des charges électriques négatives.

Le caractère hydrophobe des molécules, qui est une fonction de la structure moléculaire, a une influence sur les caractéristiques de l'adsorption de petites molécules [62]. Sabljic a montré que l'adsorption croît avec l'aire à caractère hydrophobe des molécules (HSA) et leur degré de ramification [63].

L'adsorption est aussi une fonction des caractéristiques de partition des molécules notamment le K_{OW} . En effet, le K_{OC} est une fonction croissante du K_{OW} et décroissante de la solubilité [62].

2.1.2. Influence des caractéristiques de l'adsorbant

Les pesticides non ioniques s'adsorbent sur les sols riches en matières organiques, les pesticides cationiques sur les sols riches en matières minérales et organiques et les pesticides anioniques sur les sols riches en oxydes et hydroxydes métalliques [64].

La surface spécifique d'adsorption est inversement proportionnelle à la taille des particules du sol. Ainsi, les sols riches en argile (diamètre inférieur à 2 μm) présenteraient des capacités supérieures d'adsorption. D'autre part, les sols poreux (diamètre de particule de 50 μm à 2 mm) vont privilégier la mobilité des pesticides via les phases gazeuse et liquide du sol.

Weber et *al.*, ont réalisé un travail de synthèse sur un grand nombre de données dont les résultats ont montré des corrélations entre le K_d et la composition des sols. Les principales variables de l'adsorption des pesticides semblent être la teneur en matière organique, la teneur en argiles granulométriques et le pH [59].

2.2. Transfert des pesticides vers les eaux souterraines

La présence des pesticides dans les eaux souterraines a été mise en évidence dans beaucoup de travaux. Les processus impliqués sont divers et les quantités transférées sont fonction des caractéristiques physico-chimiques des pesticides et des sols mais aussi des conditions climatiques [65].

2.2.1. Phénomènes impliqués

2.2.1.1. La lixiviation

Elle permet, en milieu non saturé en eau, de transférer des pesticides jusque dans les nappes souterraines au cours de l'infiltration. Son importance est fonction du partage avec le ruissellement. Elle est faible voire nulle si celui-ci est maximal et inversement. Les modalités d'infiltration de l'eau dépendent des caractéristiques pédologiques et expliquent les différences observées entre les prélèvements dans des piézomètres voisins [56].

2.2.1.2. Le transport particulaire

Les molécules de pesticides associées à des particules colloïdales minérales ou organiques peuvent être transportées jusqu'aux nappes phréatiques. Les substances humiques et d'autres composés organiques colloïdaux provenant, par exemple, de lixiviats de décharges peuvent fixer des pesticides et accroître leur solubilité apparente dans l'eau. La mobilité plus grande que prévue d'une molécule hydrophobe comme le DDT a été expliquée sur cette base [66]. De même, les transferts de pesticides dans les eaux souterraines pourraient trouver une explication dans la présence de composés organiques colloïdaux dans les aquifères sableux.

2.2.2. Facteurs influençant le transfert des pesticides vers les eaux souterraines

2.2.2.1. Les propriétés physico-chimiques des pesticides

Certaines propriétés physico-chimiques jouent un rôle important dans le transfert des pesticides vers les eaux souterraines et les approches d'estimation des risques se fondent sur des paramètres tels que le K_d ou son expression normalisée le K_{OC} et le DT50.

Relativement au K_d , la tendance générale est que plus un pesticide possède un K_d élevé, plus son transport est réduit. On observe une diminution importante de l'adsorption et donc du K_d en profondeur (1 à 10) correspondant à des horizons du sol pauvres en composés carbonés [67].

Le paramètre DT50 est utilisé pour déterminer le caractère polluant potentiel d'un pesticide. En effet, plus le pesticide est persistant dans les sols, plus il a de chances de subir des transferts vers les eaux souterraines ou superficielles.

L'indice de mobilité GUS (Groundwater Ubiquity Score) proposé par Gustafson a été construit en considérant que le potentiel de pollution d'un pesticide est principalement

déterminé par l'adsorption, exprimée par le coefficient K_{OC} et la dissipation, exprimée par la durée de demi-vie de dissipation (DT50) [68]. Elle est exprimée de la façon suivante:

$$GUS = [\log_{10}(\text{soil half-life})][4 - \log_{10}(K_{OC})]$$

Il permet de répartir les pesticides en deux groupes en se basant sur leur présence ou leur absence dans les eaux souterraines selon les deux valeurs repères suivants:

- $GUS > 2,8$ pesticides généralement retrouvés dans les eaux souterraines;
- $GUS < 1,8$ pesticides généralement absents des eaux souterraines.

2.2.2.2. Propriétés des sols

Dans le sol, la matière organique constitue la principale phase adsorbante et l'un des facteurs jouant un rôle important dans la mobilité des pesticides. Ceci a été démontré dans de nombreux travaux où les quantités lessivées retrouvées étaient plus importantes dans les sols pauvres en matière organique [69].

Cependant, la présence de matière organique dissoute dans le sol et les eaux d'infiltration peut favoriser le lessivage des pesticides en raison de l'augmentation de la solubilité des molécules [70].

La structure du sol joue également un rôle important dans le transfert des pesticides vers les eaux souterraines. Des pollutions parfois importantes peuvent être consécutives à des transferts préférentiels dus à la présence de macropores (sols argileux, roches altérées) [71].

La texture des sols est également un des facteurs dont dépend le transport des pesticides dans le sol comme l'illustre le cas du terbacil qui est très mobile dans les sols à texture sableuse et modérément mobile dans les sols argileux [72].

2.2.2.3. Facteurs climatiques

Les facteurs climatiques susceptibles d'influencer le transfert des pesticides vers les eaux souterraines sont essentiellement la température et les précipitations.

2.2.2.4. Temps de contact sol-pesticide

Le transfert des pesticides vers les nappes d'eaux souterraines est aussi influencé par leur durée de résidence dans le sol. De nombreux travaux ont mis en évidence une diminution des concentrations de pesticides dans les volumes de lixiviat après un temps de séjour plus ou moins long des pesticides dans le sol [73]. Au cours du vieillissement, il y a une dégradation des pesticides sans que ce processus ne permette d'expliquer la diminution des quantités

transférées. Une diffusion à l'intérieur des agrégats du sol, rendant les molécules moins disponibles au transfert, pourrait l'expliquer [74].

2.3. Transfert des pesticides vers l'atmosphère

Ce transfert peut être consécutif à un processus de volatilisation ou par érosion éolienne.

2.3.1. La volatilisation

C'est un processus qui permet le transfert, par évaporation ou sublimation, des composés du sol ou des plantes vers l'atmosphère. Il se fait en deux temps :

- dans un premier temps, une partie de la quantité appliquée se volatilise à la suite d'un déplacement d'équilibre entre la phase solide ou liquide et la phase gazeuse. Ce processus implique un changement d'état du pesticide;
- le deuxième temps correspond à la dispersion de la vapeur résultante dans l'atmosphère par diffusion ou par mélange turbulent.

En fonction des propriétés physico-chimiques des pesticides et des conditions environnementales, des pertes par volatilisation allant jusqu'à 90% des doses appliquées peuvent être enregistrées. Les départs de volatilisation peuvent se faire à partir du sol ou des plantes. Ces derniers semblent plus importants et plus rapides selon van den Berg *et al.* [75].

La durée et l'intensité des émissions vers l'atmosphère sont très variables selon la nature chimique du composé, le mode d'application et les conditions pédoclimatiques locales.

2.3.2. L'érosion éolienne

Sa contribution à la contamination de l'atmosphère n'est pas la plus importante ni la plus étudiée. Cependant, certains herbicides peuvent être soumis à ce processus bien que les quantités émises soient faibles par rapport aux pertes par volatilisation [76].

2.4. Dégradation des pesticides

La dégradation joue un rôle important dans le devenir des pesticides en ce qu'elle assure la transformation de la molécule initiale d'une manière plus ou moins prononcée, pouvant aller jusqu'à sa minéralisation. En fonction de la distribution du pesticide, de la nature des surfaces mises en jeu, de l'activité biologique et des propriétés physico-chimiques, diverses réactions chimiques et/ou biochimiques peuvent se produire et conduire à la transformation partielle ou complète du pesticide.

2.4.1. Dégradation biologique

2.4.1.1. Description du processus

De nombreuses réactions enzymatiques sont impliquées dans les processus biologiques de dégradation des pesticides qui comportent une phase de fonctionnalisation et une phase de conjugaison impliquant diverses catégories de microorganismes (bactéries, actinomycètes, champignons) (Figure 2-3).

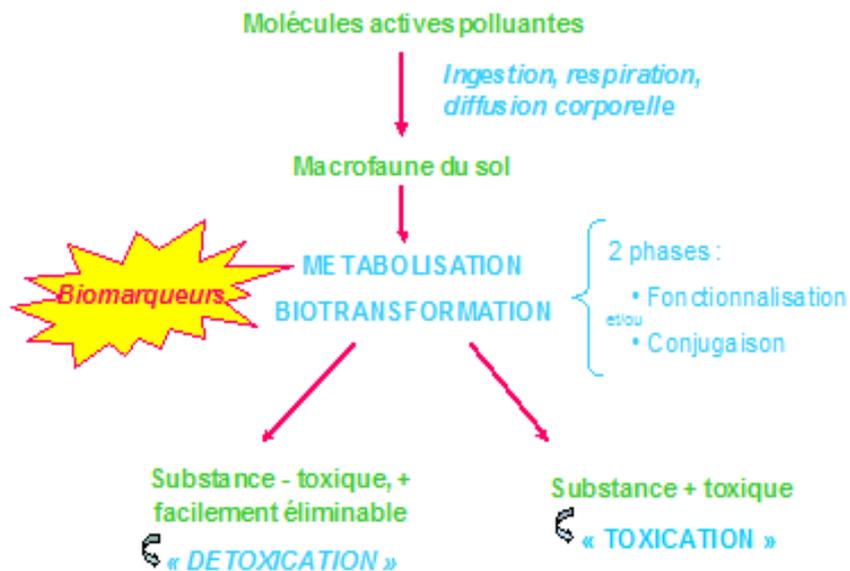


Figure 2-3. Processus de métabolisation des molécules actives polluantes [77].

Les réactions de la phase de fonctionnalisation permettent l'introduction de groupes fonctionnels (OH, NH₂, SH et CO₂H) dans le composé parent et correspondent à des réactions d'hydrolyse, d'oxydation ou de réduction).

Durant la phase de conjugaison, il y a formation de métabolites par liaison d'un métabolite activé avec les constituants cellulaires qui seront soit excrétés soit retenus dans le microorganisme.

Les modifications apportées à la structure du pesticide sont généralement minimales mais peuvent influencer grandement sa biodisponibilité et sa mobilité dans le sol. Les métabolites sont, en général, moins toxiques que le pesticide parent mais peuvent être plus toxiques dans certains cas [78].

Les pesticides peuvent aussi être transformés en composés de structure chimique plus complexe que le composé parent par oligomérisation et conjugaison. On aboutit alors à des composés alkylés, méthylés, acétylés, à des glycosides ou à des oligomères du pesticide ou résultant de la combinaison du pesticide avec des xénobiotiques (protéines) (Figure 2-4). Ce processus biochimique ne limite pas seulement la biodisponibilité du pesticide mais soulève aussi des questions environnementales relatives aux effets des résidus liés [79].

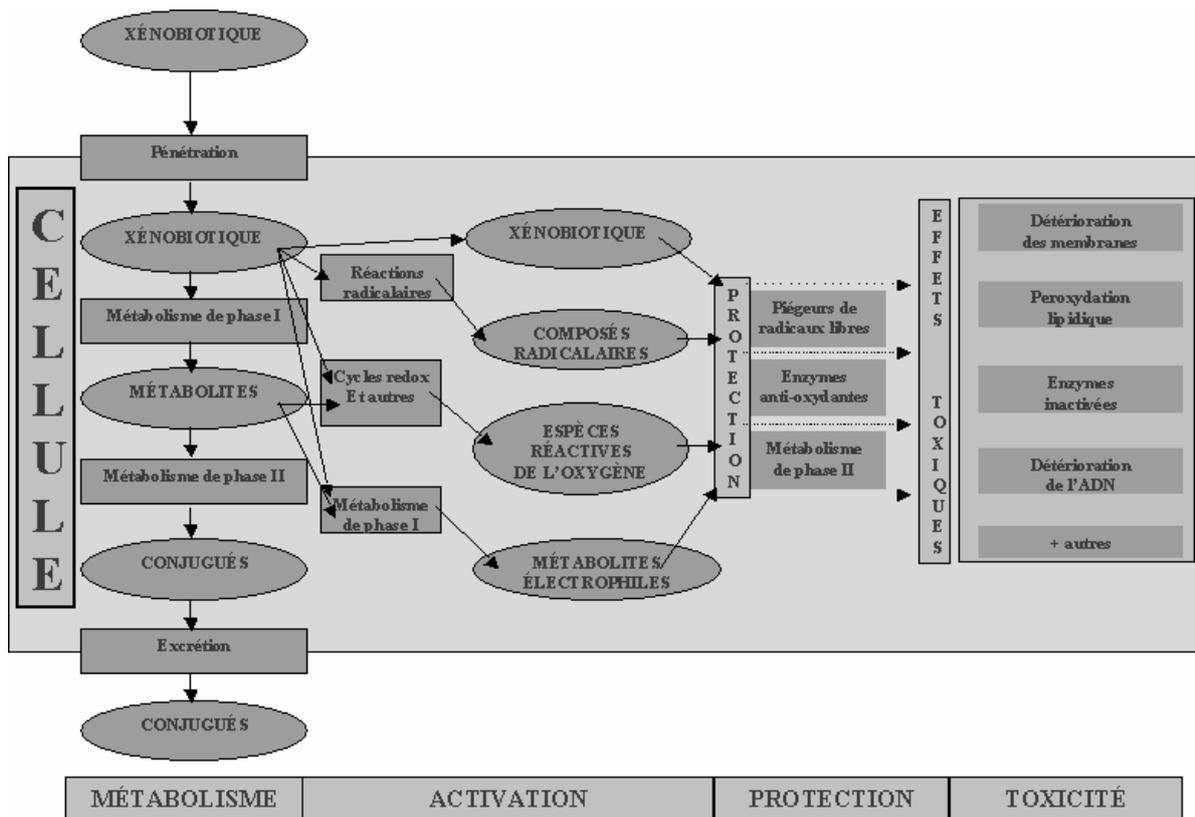


Figure 2-4. Schéma des voies majeures de la biotransformation conduisant à la détoxification ou à la toxication des xénobiotiques organiques chez les animaux [77].

2.4.1.2. Facteurs agissant sur la dégradation biologique

a) Propriétés physico-chimiques des pesticides

La diversité des phénomènes impliqués dans la biodégradation et la variété de structures des pesticides rendent difficile l'établissement d'une relation entre propriétés chimiques et vitesse de dégradation [56]. Cependant, certains atomes (chlore en particulier) sont connus pour être toxiques pour les microorganismes même s'il ne s'agit pas d'une règle générale. Par exemple, la chlordécone n'est pas dégradée par les bactéries à cause de sa structure fortement

chlorée en forme de cage la transformant en une pauvre source de carbone pour les bactéries [80].

b) Structure du sol, distribution spatiale des microorganismes et temps de séjour

Le travail du sol ou l'apport d'amendements organiques peuvent entraîner l'agrégation des particules du sol et la création de pores et influencer ses propriétés hydrauliques [81]. Ainsi, l'observation d'une augmentation du phénomène de lixiviation peut être attribuée aussi bien à une mauvaise adsorption due à une faible teneur en matière organique qu'à une lente dégradation biologique [82].

La distribution spatiale des microorganismes joue également un rôle important dans la persistance des pesticides. Vieublé-Gonod et *al.* ont observé une grande variation de la minéralisation du 2,4-D dans une même catégorie d'agrégats de sol qu'ils ont expliqué, essentiellement, par une répartition inégale de microorganismes impliqués dans la dégradation [83].

La structure du sol peut protéger le pesticide de la biodégradation, lequel phénomène est amplifiée lorsque le temps de séjour du pesticide dans le sol est élevé. Plusieurs études ont abouti à cette conclusion [84]. Les molécules hydrophobes peuvent devenir inaccessibles en s'incrétant dans la matière organique ou dans le réseau de micropores [85].

c) Facteurs environnementaux

Une teneur en eau faible du sol affecte la diffusion des composés solubles et la mobilité des microorganismes alors qu'une humidité élevée limite la diffusion de l'oxygène, les deux situations affectant les activités microbiennes [86]. Schroll et *al.* ont montré une minéralisation optimale de l'isoproturon et du glyphosate pour un potentiel de la solution du sol égal à -0,015 MPa tandis qu'elle est considérablement réduite quand la teneur en eau s'approche de la saturation [87]. La teneur en eau affecte aussi la diversité des microorganismes [88].

La température est également susceptible d'influencer la dégradation des pesticides [88]. Levy et *al.* ont montré que les conditions rudes de l'été 2003 avaient altéré la structure des microorganismes impliqués dans la dégradation de l'isoproturon [89].

2.4.2. Dégradation abiotique

Elle a été surtout étudiée dans des conditions expérimentales contrôlées au laboratoire et semble jouer un rôle mineur dans les processus de transformation des pesticides. Etant d'origine chimique et/ou photochimique, elle peut prendre effet dans la solution du sol ou plus souvent au niveau des surfaces des constituants du sol : argiles, matières organiques et oxydes métalliques [90, 91].

2.4.2.1. Hydrolyse

Elle peut être catalysée par des cations métalliques dont les plus réactifs sont les métaux présentant un état d'oxydation +II en solution (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , ...). Ce mécanisme a été décrit pour l'hydrolyse de divers pesticides organophosphorés [92].

En phase adsorbée, l'hydrolyse peut être favorisée par la formation d'un complexe de surface avec un atome métallique ou par l'augmentation de l'ionisation des molécules d'eau hydratant les cations compensateurs des minéraux argileux, entraînant une diminution du pH au niveau des surfaces adsorbantes [93, 94]. L'hydrolyse des organochlorés, des organophosphorés et des triazines est favorisée par la diminution de pH résultant de ce phénomène [95].

Les composés organiques dissous semblent également influencer la vitesse d'hydrolyse. Par exemple, l'hydrolyse des 1,3,5-triazines augmente avec la teneur en acides humiques ou fulviques présents dans le milieu [96]. Dans la solution du sol, l'hydrolyse acide peut être favorisée par les groupes fonctionnels acides de la matière organique [97]. L'influence de la matière organique peut être expliquée par un modèle catalytique micellaire. Pour des composés tels que la furanone et les esters du 2,4-D, les composés organiques pourraient jouer un rôle protecteur [98].

Les argiles métalliques peuvent aussi jouer un rôle de catalyseurs à cause de leur pH de surface acide [99].

2.4.2.2. Les réactions redox

Elles ont un rôle important dans le devenir de certains composés (pesticides halogénés) même si elles ne sont pas quantitativement très bien décrites [56].

Les réactions d'oxydation sont dues à l'oxygène moléculaire ou à des espèces actives d'oxygène comme l'ozone, l'oxygène singulet et ou les oxydes métalliques parmi lesquels les oxydes de manganèse et les hydroxydes sont les plus grands contributeurs. En effet, ils sont

très réactifs et sont très présents dans les sols [100]. Le potentiel redox du MnO_2 , par exemple, lui permet d'oxyder des contaminants organiques fonctionnalisés comme le phénol, l'aniline ou les triazines. Certains facteurs peuvent affecter la vitesse des réactions d'oxydation (pH, solutés tels que Mn^{2+} , Ca^{2+}) [101]. La matière organique en réduisant la surface des sites réactifs et en se liant de façon covalente au radical cation peut aussi affecter les réactions d'oxydation [102].

La réduction des pesticides se produit dans des conditions physico-chimiques favorables rencontrées dans les sédiments, les aquifères et dans les sols avec une hydromorphie temporaire ou permanente. Les réducteurs sont constitués par les métaux réduits, les sulfures et les composés organiques provenant de la matière organique ou de l'activité des microorganismes du sol [103]. Des études approfondies sur des composés nitroaromatiques (trifluraline, par exemple) utilisés comme sondes ont montré qu'ils sont réduits essentiellement par le fer (II) présent à la surface des minéraux de fer [104]. La matière organique, en particulier les groupements quinoniques peuvent jouer un rôle déterminant [105]. Zhang et Weber ont démontré que les contaminants organiques réductibles entrent en compétition avec les oxydes de fer pour les électrons générés par les processus d'oxydation microbiologiques du carbone organique [106].

2.4.2.3. Réactions avec des composés organiques

Les composés organiques susceptibles de réagir avec les pesticides sont, outre les additifs ajoutés lors de la formulation, ceux provenant de diverses sources (matière organique du sol, résidus végétaux, amendements organiques ou déchets industriels et urbains) [56]. Les réactions peuvent avoir lieu entre pesticides (peu fréquentes), entre pesticides et constituants du sol (substances humiques, acides fulviques libres) ou entre pesticides et d'autres molécules organiques (composés organiques issus de déchets urbains, industriels et agricoles).

2.4.2.4. Photodégradation des pesticides

Les réactions photochimiques (induites par le rayonnement UV ou visible) impliquent deux types de processus: la photolyse directe et la photolyse indirecte. Dans le cas de la photolyse directe, le pesticide absorbe de l'énergie lumineuse, passe à l'état excité et peut subir une transformation si l'énergie absorbée est suffisante. Dans la photolyse indirecte, le pesticide à l'état fondamental réagit avec d'autres espèces produites photochimiquement et susceptibles de transférer de l'énergie, un électron ou un hydrogène ou de conduire à la

formation d'entités réactives (oxygène singulet, radical). Les réactions peuvent avoir lieu dans l'air, les eaux de surface, sur les couverts végétaux et à la surface du sol et impliquent des pesticides gazeux, dissous ou adsorbés [56]. La photodégradation des pesticides dans les sols exposés à la lumière solaire apparaît à de faibles profondeurs dépendant des caractéristiques du sol et des mécanismes impliqués comme démontré par Hebert et Millert sur des sols sableux [107].

L'absorption de rayonnements lumineux peut conduire à la formation de composés similaires à ceux observés au cours d'autres processus abiotiques (photo-hydrolyse, photo-oxydation, déshalogénéation) ou de composés plus spécifiques par photo-isomérisation ou cyclisation [56].

Les substances humiques ont tendance à défavoriser la photolyse directe pour celle indirecte. Elles peuvent, également, réduire la photodégradation en servant d'écran à la lumière ou en réagissant avec les espèces réactives [108]. Les complexes argilo-métallo-substances humiques peuvent aussi impacter négativement sur la photodégradation [109].

L'eau joue, également, un rôle majeur en agissant directement comme réactif générant des espèces actives ou indirectement comme solvant des ions métalliques et favorisant leur diffusion. Ainsi si le sol est sec, il y a moins de possibilité de photodégradation indirecte, par contre la photolyse directe des pesticides est favorisée [110].

Comparée à d'autres processus de dégradation biotique ou abiotique, la photodégradation peut être dominante sur les surfaces sèches exposées à la lumière solaire tandis que les autres voies de dissipation prévalent dans les couches profondes.

Au total, les pesticides atteignant directement ou indirectement le sol sont soumis à divers processus qui conditionnent leur devenir. Ainsi, ils peuvent être immobilisés dans le sol principalement par adsorption ou y être dégradés totalement ou partiellement par des agents chimiques ou biologiques. Ils peuvent aussi être transférés vers d'autres compartiments tels que les eaux souterraines par lixiviation ou transport particulaire et l'atmosphère par volatilisation et érosion. Les substances les plus persistantes peuvent laisser des résidus qui peuvent persister longtemps dans le sol adsorbés sur les matières organiques et minérales engendrant des risques environnementaux énormes. Ces résidus sont susceptibles d'être absorbés par les plantes et les animaux et entrer dans la chaîne alimentaire. Il en résulte des risques toxicologiques non négligeables pour l'homme.

3. Risques environnementaux liés à l'utilisation des pesticides

Lors des traitements ou des transferts ultérieurs, les pesticides pénètrent dans les compartiments de l'environnement entraînant différents types de pollution pouvant avoir des effets négatifs sur les organismes vivants.

Pour l'homme, seuls les risques toxicologiques indirects provenant de son environnement et dus à la présence de substances toxiques dans le milieu naturel, les aliments et l'eau de boisson sont considérés comme risques environnementaux.

3.1. Risques de pollution des sols

Les pesticides se retrouvent dans le sol par application directe, retombées atmosphériques, dérive au moment des applications. Comme nous l'avons mentionné précédemment, leur transport, persistance ou dégradation dans ce milieu dépend de leurs propriétés physico-chimiques et des propriétés physico-chimiques et biologiques du sol. Ces facteurs vont affecter l'adsorption/désorption, la volatilisation, la dégradation, l'absorption par les plantes, le ruissellement et la lixiviation des pesticides.

Certains pesticides comme les organochlorés ont une persistance dans le sol pouvant varier de quelques heures à plusieurs années. Ainsi, bien que leur utilisation ait été interdite ou restreinte depuis des années dans beaucoup de pays, ils continuent d'être détectés dans les sols [111, 112]. En Inde, Mishra et *al.* ont rapporté des concentrations moyennes en HCH total et DDT assez élevées dépassant 705 ng/g. En Chine, dans une étude réalisée dans des parcs urbains, Li et *al.* ont trouvé des teneurs élevées en pesticides organochlorés, en particulier le DDT et le HCH. Cette contamination a été attribuée à l'usage de l'HCH technique, du lindane, du DDT technique et du dicofol contenant des impuretés de DDT [113]. Dans la même rubrique, des pesticides de la famille de l'endosulfan et du DDT figuraient parmi les pesticides les plus détectés dans les sols bien que leur application récente n'ait pas été signalée [114].

Dans le sol, les pesticides peuvent s'adsorber sur la matière organique ou les particules d'argile qui les rendent moins mobiles, moins biodisponibles, moins accessibles à la biodégradation et par conséquent plus persistants. Ce processus peut aboutir avec le temps et une répétition des applications à la formation de résidus liés non-extractibles. Bien que ces résidus liés n'aient qu'une faible signification en raison de leur caractère inactif et non

biodisponible, ils peuvent être parfois libérés en cas de changement du pH du sol ou d'addition d'engrais azotés. Des possibilités d'absorption et de remobilisation de ces résidus par les plantes et les vers de terre existent également [115].

3.2. Risques de pollution des eaux

Les pesticides entrent en contact avec l'eau par dérive au moment de l'application, ruissellement à partir des surfaces traitées, lixiviation au cours des infiltrations, ou par dépositions atmosphériques humides ou sèches. La contamination des eaux dépend essentiellement des propriétés du pesticide, des caractéristiques du sol, des conditions climatiques mais aussi de la distance du site d'application à la source d'eau. Sa distribution spatiale et temporelle est fonction des schémas d'exploitation de la terre et des pesticides utilisés.

Des contaminations des eaux de surface et de puits ont été notées au niveau de sites proches de terres agricoles dans le monde [116, 117]. En général, les composés fréquemment retrouvés étaient l'atrazine, la simazine, l'alachlor, le métolachlor, le trifluraline, le diazinon, le parathion méthyle, le lindane, l'endosulfan et l'aldrin.

Les eaux superficielles étaient généralement plus polluées que les eaux souterraines surtout près des sites agricoles ou urbaines

En France, des pesticides ont été détectés dans 91% des points de suivi de la qualité des cours d'eau, 75 % des points de suivi des plans d'eau et 70 % des points de suivi des eaux souterraines entre 2007 et 2009. Le niveau de contamination était plus important dans les rivières que dans les eaux souterraines. La concentration totale en pesticide était supérieure à 0,5 µg/L sur 18% des points de mesure en rivières et sur 3,8% des points en eaux souterraines. Les régions les plus touchées étaient les zones de grande culture céréalière et viticole. Les substances les plus fréquemment rencontrées aussi bien dans les cours d'eau que dans les eaux souterraines étaient, dans la quasi-totalité des cas, des herbicides. Pour les cours d'eau, 11% des points de prélèvement ne respectaient pas les normes pour au moins une des 18 substances ou groupe de substances retenus. Deux substances, le diuron et l'isoproturon, sont responsables des trois-quarts des dépassements de norme. Dans le cas des eaux souterraines, près de 18% des points suivis ne respectaient pas les normes de qualité et cette situation concernait l'ensemble du territoire métropolitain, la contamination n'épargnant que les zones de socle. L'essentiel des dépassements des normes était dû à l'atrazine déséthyl, métabolite

principal de l'atrazine et dans une moindre mesure de l'atrazine elle-même. Le glyphosate et son métabolite l'AMPA sont la troisième cause de déclassement [118].

Des teneurs élevées de chlordécone ont été, également, détectées au niveau des côtes, des rivières, des sédiments et des eaux souterraines de la Martinique dues à son application massive dans les plantations de bananes [119].

Dans une étude conduite dans le district de Washington aux USA en 2005 et 2008, l'U.S. Geological Survey (USGS) a rapporté la présence de 27 pesticides dans les eaux souterraines. Les molécules détectées étaient des herbicides ou des insecticides dont certains étaient interdites d'utilisation. Les classes d'herbicides les plus fréquemment détectées étaient celles des triazines (atrazine, simazine, l'atrazine déséthyl), des chloroacétanilides (métolachlor, acétochlor) et des urées substituées (diuron, fluométuron, metsulfuron). Pour les insecticides qui étaient détectés dans 38% des puits, les principales familles représentées étaient les organochlorés (p,p'-DDD, DDT, chlordane, dieldrine...) et les organophosphorés (chlorpyrifos) [120].

L'atrazine et l'endosulfan ont été très souvent retrouvés dans les eaux de surface en Australie en raison d'une forte utilisation. Les autres pesticides retrouvés incluaient le profénofos, le diméthoate, le chlordane, le diuron, le prométryne et le fluométuron [121].

3.3. Risques écotoxicologiques

Les organismes et microorganismes du sol sont essentiels pour le maintien de la structure du sol, la transformation et la minéralisation de la matière organique permettant de rendre disponibles les nutriments à la plante. Les produits phytosanitaires appliqués de manière écologiquement irrationnelle peuvent avoir des impacts négatifs sur ces populations.

Des effets toxiques de certains fongicides sur les champignons du sol et les actinomycètes ont été rapportés [122]. Les bactéries nitrifiantes sont très sensibles à l'influence des pesticides et une inhibition de la nitrification a été observée par des herbicides de la famille des sulfonilurées [123].

Des études récentes réalisées par Shahla et D'Souza ont mis en évidence des effets négatifs de plusieurs pesticides sur la reproduction et la croissance des vers de terre [124]. Cette dernière a été, par exemple, influencée négativement par une exposition chronique au chlorpyrifos et à l'azinphos méthyle [125].

Les effets des pesticides sur les abeilles sont étroitement surveillés. Ainsi, un déclin de la richesse en espèces d'abeilles sauvages a été noté après des applications répétées de fénitrothion [126]. Russel et Schultz ont démontré que l'utilisation d'herbicides pouvait réduire significativement la survie, l'aile et le poids de la nymphe de papillon au niveau des zones traitées [127].

De même, leur toxicité sur les amphibiens et les poissons a été mise en évidence. Par exemple, le carbaryl a été retrouvé toxique pour plusieurs espèces d'amphibiens [128].

3.4. Risques toxicologiques

Les pesticides peuvent se retrouver dans l'organisme humain directement par ingestion, inhalation ou pénétration cutanée ou indirectement par l'intermédiaire des sols, des poussières, d'eau ou d'aliments contaminés. Une fois dans l'organisme, ils ont la propriété de provoquer des dommages en altérant les fonctions normales. Leurs effets peuvent se manifester immédiatement ou quelques heures après l'intoxication (intoxication aiguë) ou sur le long terme (intoxication chronique). Les effets délétères des pesticides peuvent se manifester localement (effets locaux) ou affecter tout l'organisme (effets généraux). Selon, l'OMS, les pesticides sont responsables de près de trois millions de cas d'empoisonnements graves et de 220 000 décès chaque année dans le monde [129]. Les perturbations auxquelles l'organisme est confronté peuvent être de divers ordres (affections neurologiques, endocriniens, du système immunitaire, cancers, troubles de la reproduction...).

C'est ainsi que plusieurs études ont mis en évidence un risque accru de maladie de Parkinson associé à l'exposition à des insecticides ou des herbicides et ce risque serait élevé en cas d'exposition aux organochlorés, organophosphorés ou carbamates [130, 131].

Baldi et *al.* ont montré, dans une étude réalisée en France, que l'exposition professionnelle à un pesticide a été associée à deux fois plus de risque de développer la maladie d'Alzheimer. Elle a également été associée à un dysfonctionnement cognitif léger et à un risque de démence chez les parkinsoniens [132].

Une part significative des substances identifiées comme perturbateurs endocriniens sont des pesticides. Ils agissent en interférant avec les hormones naturelles à cause de leur potentiel de liaison élevé avec les récepteurs oestrogéniques et androgéniques [133]. Ils peuvent aussi interférer dans la synthèse, le transport, le métabolisme et l'élimination de ces hormones

entraînant une diminution de leur concentration. Par exemple, la production d'hormones thyroïdiennes peut être inhibée par certains pesticides (cyhalothrine, fipronil) [134].

Les pesticides perturbateurs endocriniens sont susceptibles d'affecter le développement sexuel avec une sensibilité particulière chez le fœtus et l'enfant. Généralement, les dommages se produisent au cours de la gamétogénèse et au stade initial du développement fœtal mais les effets n'apparaissent qu'à l'âge adulte. La résidence à proximité des zones agricoles a été citée comme un facteur explicatif des anomalies du développement au cours de plusieurs études (faible poids de naissance, mort fœtale, cancers chez l'enfant, cryptorchidie, hypospadias) [135].

Une série d'études épidémiologiques réalisées depuis 2000 a permis de conclure que l'exposition aux pesticides peut affecter la spermatogénèse réduisant la fertilité masculine [136].

D'autres études tendent à établir un lien entre l'exposition environnementale aux pesticides et le risque de cancers hormono-dépendants. Par exemple, une étude réalisée en Espagne entre 1999 et 2009 montre que sur une population de 2661 femmes atteintes de cancer du sein, 2173 cas (81%) provenaient de zones fortement contaminées en pesticides. De nombreux auteurs adhèrent à l'hypothèse selon laquelle l'exposition aux pesticides influe sur le risque de développer un cancer du sein mais peu d'études sont réellement concluantes en raison de l'inconsistance des données [137].

4. Règlementation des résidus de pesticide dans l'eau et les aliments

4.1. Définition d'un résidu de pesticide

Selon le Codex alimentarius, un résidu de pesticide désigne toute substance présente dans les aliments, les produits agricoles ou les aliments fourragers par suite de l'utilisation d'un pesticide. Ce terme englobe tous les dérivés du pesticide comme les métabolites, les produits de dégradation, les impuretés possédant des propriétés toxicologiques significatives [138].

Deux aspects peuvent être mis en exergue dans la définition du résidu, un aspect analytique et un autre toxicologique. En effet, la définition doit être appropriée pour le contrôle de conformité aux LMR et doit inclure les composés présentant un intérêt toxicologique dans l'évaluation du risque. Dans un but analytique, il est important, avant tout, de connaître l'état prédominant dans lequel le résidu est présent sous forme de matière active

ou d'un ou de plusieurs métabolites. Dans le dernier cas, les métabolites sont plus appropriés pour définir le résidu. L'inclusion des métabolites dans la définition du résidu est pertinente surtout s'ils ont des propriétés toxicologiques ce qui autorise, alors, à les prendre en considération dans l'évaluation du risque alimentaire.

4.2. Contexte

Les pesticides utilisés pour la protection des cultures laissent inévitablement des résidus dont la présence dans les aliments destinés à la consommation humaine constitue un facteur de risques sanitaires pour les consommateurs. Ainsi pour protéger la santé publique et garantir une bonne utilisation des pesticides, les gouvernements ont établi des limites légales pour les résidus de pesticide dans les commodités alimentaires. Cependant, ces LMR nationales peuvent constituer une barrière au commerce du fait que les gouvernements ne tiennent compte que des pratiques agricoles au niveau national et de la nécessité de protéger leur population. Comme conséquence, les LMR peuvent varier d'un pays à l'autre pour une même commodité. Ainsi, des efforts sont faits au niveau international pour une harmonisation des standards. A ce titre, on peut citer les exemples de l'UE qui dès 1976 a établi une législation communautaire sur les résidus de pesticide et de la Commission du Codex Alimentarius (CCA). L'organe responsable de l'élaboration des LMR internationales pour les résidus de pesticide est le Comité du Codex sur les Résidus de Pesticide (CCPR). Ce dernier travaille avec la réunion conjointe FAO/OMS sur les résidus de pesticide (JMPR) qui est un organe consultatif indépendant à but scientifique. L'accord pour l'application de mesures sanitaires et phytosanitaires (Accord SPS) établi par l'Organisation Mondiale du Commerce (OMC) a donné plus de poids aux normes du Codex en les reconnaissant comme normes internationales de référence.

Comme pour les aliments, il existe une limitation des niveaux de résidus de pesticide dans l'eau de boisson, la préoccupation primaire étant de garantir la santé du consommateur. Cette denrée ne constituant pas un élément important du commerce international, aucune initiative n'a été prise jusqu'aujourd'hui pour harmoniser les normes en résidus de pesticide. Il est important de ne pas confondre l'eau de boisson avec les eaux minérales naturelles et autres eaux embouteillées faisant l'objet d'un commerce international. L'OMS publie régulièrement des lignes directrices pour la qualité de l'eau de boisson destinée aux gouvernements pour leurs propres normes nationales ou régionales.

4.3. Etablissement des LMR pour les aliments

Selon le Codex, la LMR est la concentration maximale de résidus de pesticide (exprimée en mg/kg) recommandée par la CCA comme légalement permise sur ou dans les denrées alimentaires et les produits destinés aux animaux [138]. Les LMR du Codex, destinées à être appliquées dans le cadre du commerce international, dérivent des estimations faites par le JMPR sur la base d'évaluations toxicologiques du pesticide et de ses résidus et d'une revue des données provenant d'expérimentations contrôlées respectant les bonnes pratiques agricoles.

4.3.1. Etablissement de LMR à partir de données agronomiques

En relation avec les pratiques agronomiques, on établit, par dosage, les niveaux de résidus atteints à la récolte dans les parties consommables des plantes traitées selon les Bonnes Pratiques Agricoles (BPA) [139]. Les BPA sont définies comme les conditions d'emploi d'un pesticide, nécessaires et suffisantes pour atteindre le degré de protection souhaité vis-à-vis du parasite ou de la maladie combattus, en laissant un résidu le plus faible possible dans la partie consommable.

La quantification des teneurs en résidus à la récolte, est basée sur la possibilité d'usage d'une substance active la plus pénalisante en termes de résidus: dose maximale d'utilisation, délai avant récolte (DAR), nombre maximum d'applications par saison [140]. Des essais de plein champ sont mis en place pour déterminer les teneurs en résidus et les résultats ainsi obtenus sont utilisés pour fixer la LMR. Le dossier analytique renseigne sur la distribution des résidus dans les différentes parties de la plante ainsi que sur l'efficacité des techniques analytiques. Des études de transfert des résidus dans les denrées animales sont nécessaires lorsque les traitements phytosanitaires conduisent à des teneurs de plus de 0,1 mg/kg de résidus sur des plantes destinées aux vaches laitières ou aux poules pondeuses. Ces études aboutissent à la fixation de LMR dans les denrées animales concernées. Pour les produits transformés, aucune étude n'est menée en absence de résidu significatif dans la matière première (< 0,1 mg/kg : valeur indicative) ou si la dose journalière théorique maximale est inférieure à 10% de la DJA. De telles études ne sont pas requises pour les opérations physiques simples, telles que lavage, épluchage, pressage. Dans le cas d'opérations plus complexes, des études de transformation sont réalisées pour connaître la nature et les concentrations des résidus.

Les données agronomiques fournissent ainsi une proposition de LMR, il faut ensuite s'assurer que celle-ci est compatible avec la santé du consommateur. Pour cela, un calcul vise à estimer l'apport journalier maximum théorique (AJMT). Le calcul de l'AJMT prend en compte la totalité des denrées dans lesquelles la substance active est homologuée. L'AJMT (mg/jour) est ensuite converti en mg/kg de poids corporel/jour (en considérant un individu de poids moyen de 60 kg) pour être comparé à la DJA. Le calcul de l'AJMT repose sur les hypothèses suivantes :

- le pesticide est utilisé sur toutes les cultures sur lesquelles il est autorisé;
- les teneurs en résidus prises en compte sont celles mesurées à la récolte;
- les LMR sont en général fixées pour le produit entier, et non uniquement sur la partie comestible.

Si l'AJMT n'entraîne pas de dépassement de DJA, la teneur proposée est retenue comme LMR. Dans le cas contraire, cela ne signifie pas forcément qu'il y ait un risque pour le consommateur, une approche qui tient compte des facteurs de réduction est alors retenue; c'est le calcul de l'apport journalier estimé (AJE). Si cette nouvelle estimation conduit encore à un dépassement de la DJA, l'homologation est refusée ou alors les conditions de bonnes pratiques agricoles sont ajustées et l'évaluation reprend son cours.

4.3.2. Etablissement de LMR à partir de données toxicologiques

Les données toxicologiques doivent permettre de définir précisément la nature du produit et des éventuels métabolites. C'est pourquoi des études de métabolisme sont réalisées sur les plantes et sur les animaux. Pour chaque substance active retenue, on détermine la DJA. Pour cela, des essais de toxicité à long terme, réalisés sur l'animal le plus sensible, vont permettre de fixer une dose seuil ou aucune modification pathologique n'est décelée, la dose sans effet (DSE). L'extrapolation des résultats obtenus chez l'animal à l'homme est réalisée en divisant cette dose par un coefficient de sécurité, en général de 100, pour tenir compte des différences entre espèces, de l'ingestion de la substance par des sujets fragiles porteurs de déficiences, d'éventuelles interactions avec d'autres substances. Ce coefficient de sécurité peut être plus important (500 ou 1000) si des doutes persistent sur l'absence réelle de manifestations toxiques mineures aux plus faibles concentrations expérimentées. Le produit du rapport de la DSE au poids corporel s'appelle la DJA (exprimée en mg/kg de poids corporel), qui pour une substance chimique donnée, est la dose journalière qui prise tout au

long de la vie, semble ne présenter aucun risque appréciable, compte tenu de toutes les données disponibles au moment où elle est établie [15].

A partir de la ration alimentaire journalière « panier de la ménagère », il est possible de calculer la charge potentielle en résidu et de fixer ainsi la LMR pour l'aliment considéré. Ainsi, pour un homme de 80 kg, consommant 400 g d'aliments par jour, on détermine la limite maximale de résidu dans l'aliment à partir de la DJA par l'équation 2-5:

$$\text{LMR} = \frac{\text{DJA} \times 80 \text{ kg (poids corporel)}}{0,4 \text{ kg (ration journalière)}} \quad (2-5)$$

La DJA est une exigence toxicologique, tandis que la LMR qui résulte de l'application des BPA est une exigence réglementaire.

En principe, les LMR sont établies individuellement pour chaque type d'aliment, mais elles peuvent l'être aussi pour un groupe d'aliments apparentés botaniquement tels que, par exemple, les fruits à pépin et les agrumes. A cet effet, pour harmoniser la nomenclature, la CCA à travers le CCPR a établi une classification des aliments en groupes et/ou sous-groupes LMR [141]. A titre d'illustration, le tableau 2-5 donne la distribution des denrées alimentaires dans la classe A du codex (denrées alimentaires d'origine végétale).

Tableau 2-5. Groupage des aliments de la classe A (denrées alimentaires d'origine végétale) selon la classification du Codex [141].

Type	Numéro	Groupe	Code littéral du groupe
01 Fruits	001	Agrumes	FC
	002	Fruits à pépins	FP
	003	Fruits à noyau	FS
	004	Baies et autres petits fruits	FB
	005	Fruits tropicaux et sous-tropicaux divers à peau comestible	FT
	006	Fruits tropicaux et sous-tropicaux divers à peau non comestible	FI
02 Légumes	009	Légumes bulbeux	VA
	010	Légumes du genre Brassica (Choux et choux verts) Choux cabus, Brassica à rameaux florifères	VB
	011	Légumes-fruits, Cucurbitacées	VC
	012	Légumes-fruits autres que les Cucurbitacées	VO
	013	Légumes feuillus (y compris les Légumes du genre Brassica)	VL
	014	Légumineuses	VP
	015	Légumes secs	VD
	016	Légumes-racines et tubercules	VR
017	Légumes à côtes et légumes vivaces	VS	
03 Plantes herbacées	020	Céréales	GC
	021	Plantes herbacées destinées à la production de sucre ou de sirop	GS
04 Fruits à coque et graines	022	Fruits à coques d'espèces arborescentes	TN
	023	Oléagineux	SO
	024	Graines servant à la fabrication de boissons et de confiserie	SB
05 Herbes condimentaires et épices	027	Herbes condimentaires	HH
	028	Epices	HS

4.4. *Etablissement de normes pour l'eau potable*

Il n'existe pas de standards internationaux pour les résidus de pesticide dans l'eau potable équivalents aux LMR du codex pour les denrées alimentaires. Cette situation s'explique par le fait que l'eau potable (à ne pas confondre avec les eaux minérales ou les eaux embouteillées) n'est pas un élément important du commerce international et les points de

vue des gouvernements sur la présence des résidus de pesticide dans l'eau divergent énormément. Cependant, il y a nécessité de mettre en place des valeurs guides internationales pour la qualité de l'eau potable en raison de son impact sur la santé du consommateur. Ces valeurs guides ou limites réglementaires peuvent dériver de données toxicologiques, de données provenant d'expérimentations contrôlées ou de données analytiques (LOQ). La première méthode est généralement mise en œuvre se basant sur des essais de toxicité ou d'écotoxicité permettant de calculer une DJA.

La valeur guide pour l'OMS est établie sur la base d'une consommation de deux litres d'eau potable par une personne adulte de 60 kg et par jour. Dans le cas où les enfants seraient exposés, ces chiffres sont ajustés au poids. Habituellement, la quote-part de DJA allouée à l'eau potable pour le calcul de la valeur guide est de 1% quand l'exposition aux résidus de pesticides d'origine alimentaire avoisine la DJA et de plus de 1% dans les autres cas.

Dans le cas des pesticides très persistants avec un fort potentiel de bioaccumulation et souvent retrouvés dans les aliments (DDT, heptachlor), une quote-part de 1% de la DJA a été allouée pour l'eau potable. Dans les autres cas, une quote-part de 10% a été allouée.

Au niveau de l'UE, la limite maximale de résidus de pesticide autorisée pour l'eau destinée à la consommation humaine est de 0,1 µg/L pour chaque pesticide et de 0,5 µg/L pour le total des pesticides à l'exception de l'aldrine, de la dieldrine, de l'heptachlor et de l'heptachlor époxyde pour lesquels la concentration maximale est de 0,03 µg/L [142].

En raison de la perception générale que les pesticides ne doivent pas être présents dans l'eau, un principe de précaution est toujours appliqué dans l'élaboration de normes aussi faibles que réalistes. Les limites réglementaires et les valeurs guides sont d'interprétation très difficiles parce que dérivant de critères très variés. Les valeurs peuvent être très différentes d'un pays l'autre comme l'illustre le tableau 2-6.

Ces variations inter-pays peuvent s'expliquer par la différence dans les approches utilisées ou dans le cas d'une même approche par les différences de poids corporel moyen (60 ou 70 kg) ou de quantité d'eau consommée quotidiennement (1,5 ou 2 L) [143].

Tableau 2-6. Comparaison des normes et valeurs guides ($\mu\text{g/L}$) pour certains pesticides dans l'eau.

Pesticide	OMS	UE	USA	Australie	Canada
alachlor	20	0,1	2	-	-
aldicarb	10	0,1	7	1	9
aldrine	-	0,03	-	-	-
dieldrine	-	0,03	-	-	-
aldrine/dieldrine	0,03	0,03		0,01	0,7
carbofuran	7	0,1	40	5	90
chlorpyrifos	-	0,1	-	-	90
DDT	2	0,1	-	-	-
DDT + isomères	-	0,1	-	0,06	-
heptachlor	-	0,03	0,4	-	-
heptachlor époxyde	-	0,03	0,2	-	-
lindane	2	0,1	0,2	0,05	
malathion	-	0,1	-	-	190
trifluraline	20	0,1	-	0,1	45

- : donnée non disponible

Conclusion

D'importants risques environnementaux sont, ainsi, associés à l'utilisation des produits phytosanitaires. Elles concernent la contamination des différents compartiments de l'environnement que sont le sol, l'air et l'eau à travers divers processus de rétention et de transferts et leur présence dans les aliments. Les risques toxicologiques qui en découlent pour l'homme sont très importants (décès, perturbations endocriniennes, malformations congénitales, cancers, troubles neurologiques, troubles immunitaires...). Les risques écotoxicologiques peuvent être alarmants (destruction de population de vers de terre, de papillons, de grenouilles...) aboutissant à une diminution de la fertilité du sol et à la baisse des rendements agricoles (insécurité alimentaire). Ainsi, il est impératif de mettre en place des normes réglementaires dans un souci de protection de la santé des populations et d'une utilisation écologiquement rationnelle des pesticides. Parallèlement, il faut procéder à la surveillance de la qualité de l'environnement et des denrées alimentaires pour vérifier leur conformité aux normes établies. Cependant, vu le nombre élevé de molécules disponibles sur

Chapitre 2. Présence des pesticides dans l'environnement et risques associés

le marché et les coûts associés aux analyses des pesticides, il est nécessaire de cibler les pesticides à rechercher. Tel est l'objet du chapitre 3 consacré aux résultats de l'enquête portant sur les pratiques d'utilisation des produits phytosanitaires dans la zone des *Niayes* de Dakar

Chapitre 3.

Pratiques d'utilisation des pesticides dans la zone des *Niayes*

Introduction

La forte demande en produits alimentaires de Dakar et de sa région, la diminution des espaces cultivables et le besoin d'améliorer les revenus ont contribué à l'avènement de nouvelles pratiques agricoles basées sur une utilisation importante d'intrants chimiques. Ces derniers sont de plus en plus utilisés par les agriculteurs pour améliorer les rendements des cultures et lutter contre les ravageurs et maladies des cultures. Ainsi, l'application de produits phytosanitaires est devenue une pratique courante dans la zone des *Niayes*. Cependant à côté de leurs effets bénéfiques, les pesticides ont la capacité de créer des nuisances pour l'homme et son environnement s'ils ne sont pas correctement utilisés. Dans le cas de la zone des *Niayes*, les rares investigations réalisées avaient révélé des pratiques anormales d'utilisation des pesticides et un niveau de contamination élevé de la nappe d'eau souterraine. Ainsi, des mesures législatives et réglementaires ont été mises en place par l'Etat pour rationaliser la commercialisation et l'utilisation des produits phytosanitaires. Parallèlement, des organisations non gouvernementales (ONG) telles que Pesticide Action Network (PAN-Afrique) ont appuyé l'Etat notamment dans le volet sensibilisation des producteurs sur les dangers liés à ces substances. Il était ainsi nécessaire de réaliser un nouvel audit des pratiques d'utilisation dans le but d'évaluer l'impact des actions prises par l'Etat et les ONG sur les pratiques d'utilisation des pesticides par les maraîchers de la zone des *Niayes* de Dakar. En outre, les résultats de ces investigations ont servi de base de sélection des molécules à rechercher dans le cadre des investigations analytiques au cours de cette étude. Ces résultats étaient nécessaires pour faire le lien entre pratiques d'utilisation et contamination des ressources environnementales.

Nous exposons dans ce chapitre les résultats des enquêtes sur les pratiques d'utilisation des produits phytosanitaires menées dans quatre sites de la zone des *Niayes* de Dakar. Nous allons dans un premier temps faire une présentation de la zone des *Niayes* dans ses aspects économiques, climatiques, morphologiques et hydrologiques et dans un deuxième temps exposer la méthodologie et les résultats de l'enquête et leur discussion.

1. La zone des Niayes

1.1. Localisation géographique

La zone des *Niayes* est l'une des six régions naturelles du Sénégal à côté de la vallée du fleuve Sénégal, de la zone sylvo-pastorale, du bassin arachidier, du Sénégal oriental et de la Casamance. Elle englobe les quatre régions bordant la frange maritime Nord du pays que sont Dakar, Thiès, Louga et Saint-Louis (voir figure 3-1). Elle s'étire sur une longueur de 180 km et une largeur variant entre 5 à 10 km à l'intérieur des terres. Elle est limitée dans sa partie intérieure par la route nationale n°1 (axe Dakar-Saint-Louis) et constitue un milieu assez original caractérisé par des dunes et des dépressions. Elle occupe une place très importante dans le secteur agricole car bénéficiant de conditions climatiques privilégiées.

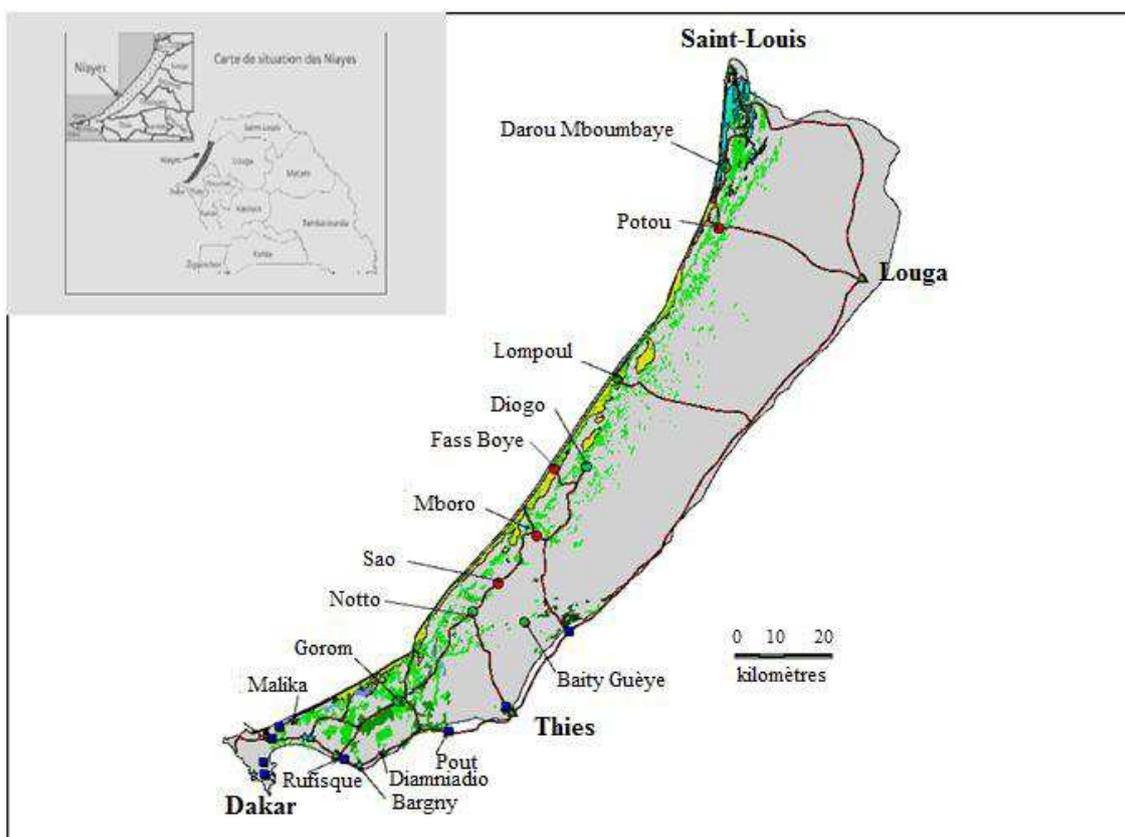


Figure 3-1. Localisation géographique de la zone des *Niayes* [18].

1.2. Importance économique

La proximité immédiate du grand centre de consommation qu'est Dakar a été un facteur déterminant dans le développement du maraîchage. La zone des *Niayes* possède un réseau routier interurbain et intra-urbain permettant de rallier les grands marchés urbains de

consommation en des temps relativement courts. Avec 100 000 tonnes (80% de la production nationale de légumes), elle concentre l'essentiel de la production légumière du Sénégal, pour une valeur d'environ 18 millions US\$ [144].

La part exacte de sa contribution à la demande de Dakar, qui nécessiterait des enquêtes plus élaborées croisant l'origine des produits et leur quantité sur les marchés urbains, n'est pas connue. Cependant, l'importance relative en tonnages de la région de Dakar par rapport à la production nationale a été estimée et peut servir d'indicateur approximatif de sa contribution minimale à la demande urbaine en considérant que l'essentiel des tonnages de cette région est commercialisé vers Dakar et que la ville absorbe 40 % de la demande nationale en légumes [145]. Ainsi, en considérant, à partir des statistiques de la Direction de l'Horticulture, une production nationale de 150 000 tonnes de légumes en 1994/95, auxquelles sont soustraites les exportations de 4 500 tonnes et ajoutées les importations de 13 000 tonnes, on obtient une consommation apparente de 162 500 tonnes dont 65 000 pour la ville de Dakar. La région de Dakar a produit pour la campagne de 1998 environ 40 000 tonnes de légumes en dehors de l'haricot vert et du melon exportés couvrant ainsi plus de 60 % de ses besoins en légumes.

1.3. Morphologie et formations pédologiques

La région des *Niayes* est caractérisée par des formations sédimentaires du quaternaire qui reposent sur d'autres plus anciennes qui sont celles du secondaire et du tertiaire (maastrichtien, paléocène inférieur, éocène inférieur, lutétien inférieur et supérieur). Sur le littoral nord, ces formations se caractérisent par une succession de dunes d'âge, de textures et de couleurs différentes depuis la côte jusqu'à l'intérieur des terres (Figure 3-2). On distingue:

- Les dunes littorales (dunes blanches ou dunes vives) qui sont caractérisées par leur mobilité, leur faible largeur dépassant rarement le kilomètre et des sols minéraux bruts pauvres. Elles présentent une faible couverture végétale essentiellement composée d'essences halophiles à cause de la présence de l'embrun marin;
- Les dunes semi-fixées (dunes jaunes) qui sont à l'arrière-plan des dunes vives et résultant du remaniement des dunes ogoliennes. Par endroit, elles sont interrompues par des lacs, surtout dans la région de Dakar (Retba, Mbeubeuss, Youi, Malika, etc.) et de nombreuses mares temporaires dans la région de Thiès. Couvertes de végétation, elles bougent peu tandis que nues elles sont très mobiles et envahissent les cuvettes qu'elles ont

tendance à combler, étouffant sur leur passage toute végétation rencontrée (herbacée ou arbustive);

- Les dunes continentales (dunes rouges) qui sont constituées de sols rouges ferrugineux peu ou pas lessivés appelés communément sols *diors* dans la terminologie locale et bordent la partie orientale des *Niayes*. Ces sols sont pauvres en matière organique et sont sujets à l'érosion éolienne et aux eaux de ruissellement. Ils servent à la fois de terres de cultures vivrières (mil et arachide) et de parcours pastoraux. La couverture végétale y est assez importante, formant même par endroit de savanes boisées.

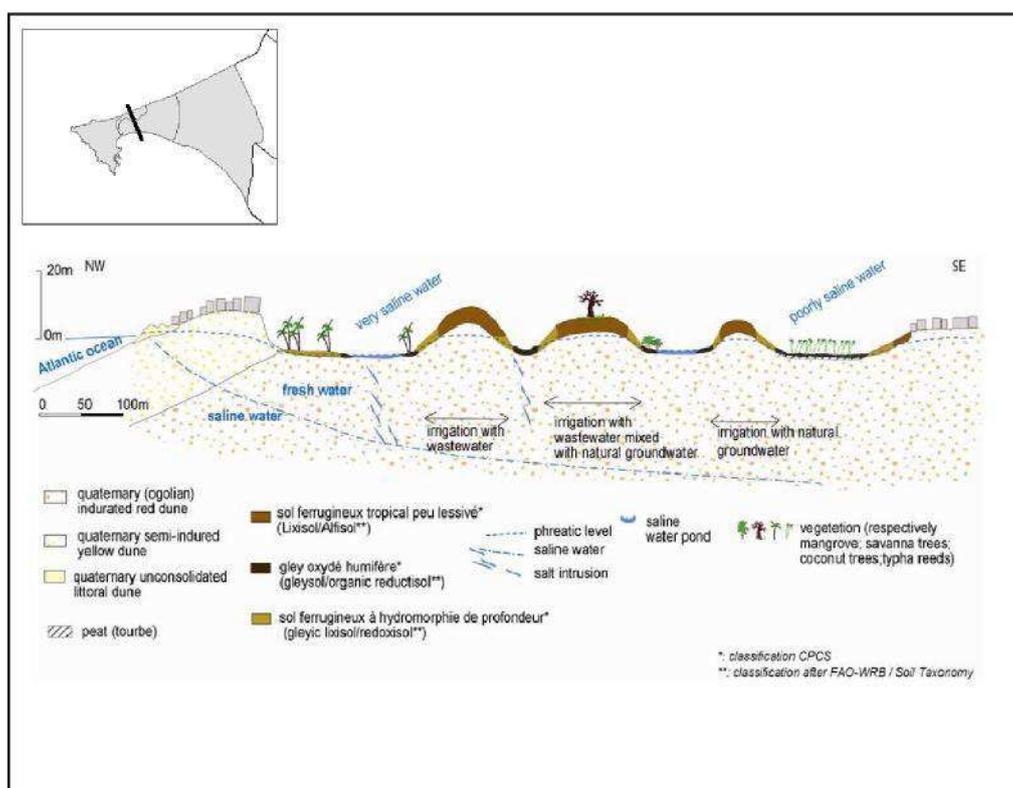


Figure 3-2. Localisation, morphologie et formation pédologiques de la zone des *Niayes* de Dakar [146].

Entre ces dunes se trouvent des dépressions et des couloirs interdunaires (où affleure la nappe phréatique) qui sont des vestiges d'anciennes vallées. Elles constituent les *Niayes* qui ont conféré leur nom à cette région naturelle. Les *Niayes* sont caractérisées par leur hydromorphie permanente ou temporaire et par des sols minéraux à pseudo gley riches en matière organique; ils sont d'un grand intérêt dans la production maraîchère.

D'autres formations pédologiques peuvent être rencontrées dans la zone des *Niayes* telles que :

- les sols brun-rouges dans la partie Nord-ouest de Louga et Sud-est de Saint-Louis;
- les vertisols situés dans la zone de Sébikotane et l'axe Somone-lac Tanma;
- les sols halomorphes, se situant souvent aux environs des lagunes côtières barrées par les cordons dunaires dans la partie Sud des *Niayes* (région de Dakar et Thiès) et au niveau du delta du fleuve Sénégal;

1.4. Le Climat

La zone des *Niayes* est caractérisée par l'alternance de deux saisons annuelles : une saison des pluies qui va de juillet à septembre et une saison sèche qui dure le reste de l'année. Les précipitations sont peu abondantes dépassant rarement 500 mm par an dans la région de Dakar et 350 mm par an dans la partie Nord des *Niayes*. Des pluies hors saison appelées *heug* en terminologie locale issues d'intrusion de masses d'air polaire, irrégulières et peu abondantes surviennent en saison sèche durant la période froide (décembre à février). Elles sont d'une grande importance pour la pratique des cultures de contre-saison dans ce milieu [15].

La zone des *Niayes* bénéficie d'un microclimat assez particulier caractérisé par des températures modérées du fait de la circulation des alizés maritimes soufflés par les courants froids des Açores. Les températures moyennes dépassent rarement 30°C. Cependant, la présence de l'harmattan, faiblement ressentie dans cette partie du pays, élève la température à un maximum de 31°C en mai et juin. La proximité avec l'océan favorise le fort taux d'humidité relative qu'on peut noter dans ce milieu qui est au minimum de 15 % dans les zones les plus éloignées de la mer et peut aller jusqu' à 90% dans celles les plus proches.

1.5. Ressources en eau

La morphologie de la zone des *Niayes* laisse constater la présence de nombreux lacs, notamment dans la région du Cap-Vert (Mbawan, Tanma, etc.), qui ont perdu de leur envergure et de leur importance. Vers le nord, notamment dans la région des *Niayes* centrales et septentrionales, n'existent actuellement que des mares dont la durée dans le temps et dans l'espace reste largement tributaire de la pluviométrie.

La dégradation persistante des conditions climatiques fait que les écoulements de surface deviennent de plus en plus rares. Les ressources en eau dans les *Niayes* proviennent essentiellement de la nappe phréatique qui est d'une importance capitale par ces multiples usages. En effet, elle est utilisée pour l'alimentation en eau de la population riveraine, particulièrement de la ville de Dakar, du bétail et pour les besoins agricoles. D'importantes fluctuations de cette nappe sont notées suivant les saisons (Figure 3-3).

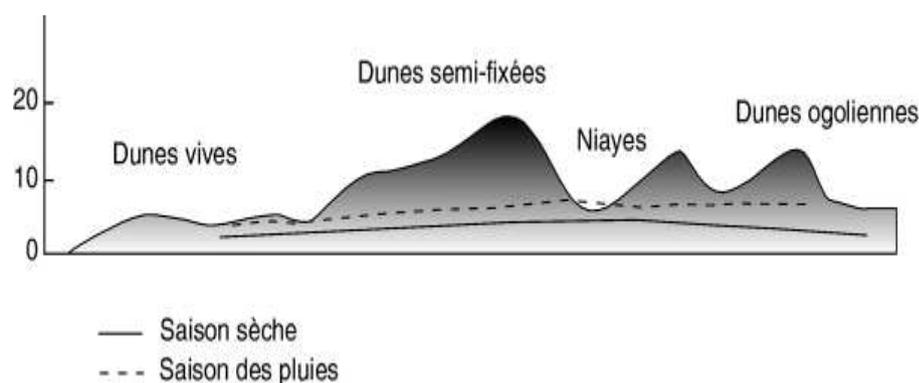


Figure 3-3. Fluctuations de la nappe phréatique suivant les saisons [147].

1.6. La flore et la faune

Bien que située en milieu soudano-sahélien, la zone des *Niayes* a un écosystème azonal dont le paysage renvoie au milieu guinéen et subguinéen notamment dans sa partie Sud (régions de Dakar et Thiès). Sa végétation est très diversifiée et cette zone renferme 20 % de l'ensemble de la flore du Sénégal avec 464 espèces dont 454 de phanérogames et 10 espèces de fougères et d'algues macrophytes (cryptogames). On y rencontre 52 espèces de Poaceae, 50 de Cypéraceae et 47 de Fabaceae [148]. Plusieurs espèces se particularisent et se distribuent en fonction des différentes unités morphopédologiques.

Sur les dunes rouges ogoliennes, dominent les espèces ligneuses comme *Parinaris macrophyla*, *Acacia albida*, *Acacia raddiana*, *Acacia seyal* et *Balanites aegyptiaca* plus présente dans la partie septentrionale de la région des *Niayes*. Les strates arbustives et herbacées sont essentiellement composées d'euphorbiacées (*Euphorbia balsamifera*), de combrétacées (*Guiera senegalensis*, *Combretum glutinosum*, etc.) et de graminées saisonnières (*Cenchrus biflorus*, *Andropogon sp*, etc.).

Sur les dunes littorales partiellement fixées par *Aristida longiflora* et *Hyparrhenia dissoluta*, se rencontrent *Parinari macrophylla*, *Fagara xanthoxyloides*, *Guiera senegalensis*, *Aphania senegalensis*, *Ximenia americana*.

Dans les dépressions et couloirs interdunaires caractérisés par une présence quasi permanente de la nappe phréatique et de sols très humifères, domine *Elaeïs guineensis*. On remarque également une bonne représentation de *Cocos nucifera*. La strate herbacée est assez importante et est conditionnée par la topographie. On observe au centre des dépressions, des espèces aquaphiles, en particulier *Nymphaea lotus* et *Phragmites vulgaris* et sur les marges, des espèces moins exigeantes en eau. Des îlots de mangrove à *Avicenia africana* ou palétuvier blanc à pneumatophore et à *Rhizophora racemosa* à racine échasse subsistent en bordure de mer.

Sur les 31 espèces endémiques végétales signalées au Sénégal, 13 ont été retrouvées dans cette zone et 10 parmi elles seraient menacées [147].

Sur le plan faunistique, les *Niayes* restent également un milieu intéressant. Des oiseaux, des rats, des varans du Nil et des pythons y sont observés. En ce qui concerne les oiseaux, 133 espèces sont dénombrées dans les *Niayes* maristes dont 40 espèces endémiques, 25 espèces migratrices paléarctiques et 51 espèces nidifiant dans ce périmètre [144].

Ainsi, les *Niayes* constituent une région atypique de par ses importantes ressources hydrauliques, floristiques et faunistiques. Les conditions climatiques favorables qui y prévalent en ont fait une zone de prédilection du maraîchage. Cette activité conduite de façon irrationnelle peut conduire à la dégradation de l'environnement d'où la nécessité de prendre des actions allant dans le sens de sa préservation.

2. Pratiques d'utilisation des pesticides dans la zone des Niayes de Dakar

Cette étude a été réalisée au cours de la période allant du 10 juin au 28 Juillet 2010 sur quatre sites de cultures maraichères de la zone des *Niayes*: Guédiawaye, Thiaroye, Malika et Niaga (Figure 3-4).

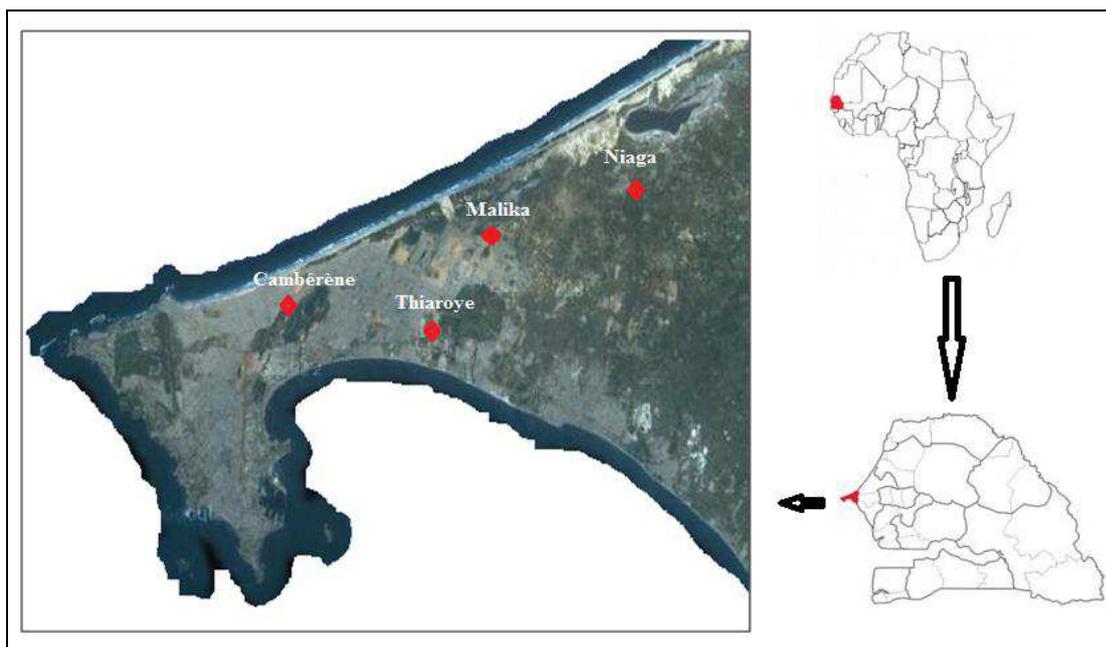


Figure 3-4. Localisation des sites de l'étude dans la zone des *Niayes* de Dakar.

2.1. Méthodologie de l'enquête

Il s'agit d'une étude transversale prospective de type descriptif, préliminaire à un travail expérimental de recherche et de dosage des résidus de pesticides dans des matrices environnementales ciblées. Elle avait pour objectif principal d'identifier les différents produits phytosanitaires utilisés et les pratiques d'emploi. Dans cette optique, un questionnaire a été élaboré et soumis à un pré-test sur un échantillon de 10 maraîchers pour en évaluer la compréhension et l'acceptabilité. Les questions ont été formulées de manière à ne pas influencer les réponses des personnes concernées et étaient ouvertes ou fermées. La population d'étude était constituée de 200 maraîchers exploitant des parcelles en tant que propriétaires ou employés au niveau de la zone d'étude à raison de 50 par site. Etaient inclus dans l'étude tous les maraîchers âgés de 15 ans et plus ayant fait au moins une campagne entière (cycle comprenant l'ameublissement de la parcelle, le repiquage, le suivi des plantes et la récolte). Les maraîchers âgés de moins de 15 ans et ceux n'ayant pas réalisé un cycle de production complet étaient exclus de l'étude. Les enquêtés ont été choisis au hasard et les questionnaires remplis séance tenante à la suite d'un entretien au milieu du champ ou à l'intérieur d'un abri installé dans un coin de la parcelle. Par ailleurs, les difficultés ci-dessous ont été notées au cours de cette étude à savoir:

- l'absence de coopération de quelques exploitants évoquant un manque d'intérêt liés à l'absence de feed-back et de traduction concrète des résultats;
- l'illettrisme d'une bonne proportion de la population d'étude rendant difficile le recueil de certaines informations (altération des noms de pesticide par exemple).

2.2. Résultats

2.2.1. Caractéristiques sociodémographiques

Les caractéristiques sociodémographiques prises en compte dans cette enquête étaient le sexe, l'âge et le niveau d'instruction des maraîchers. Ces dernières, en particulier le niveau d'instruction, peuvent influencer grandement les pratiques d'utilisation des produits phytosanitaires. En effet, un bon niveau d'instruction permettra au maraîcher de pouvoir lire, comprendre et appliquer correctement les instructions figurant sur les étiquettes des flacons et de comprendre les enjeux liés à une utilisation rationnelle des produits phytosanitaires. Les résultats obtenus pour ces différents paramètres sont présentés dans le tableau 3-1.

Tableau 3-1. Caractéristiques sociodémographiques de la population étudiée.

Variables	Catégories	Fréquence (%)				
		Malika	Niaga	Thiaroye	Cambérène	Total
Age (ans)	15-35	40	52	38	54	46
	36-55	50	40	50	42	45,5
	56 & plus	10	8	12	4	8,5
	Total	100	100	100	100	100
Education	Sans éducation	54	66	32	46	49,5
	Primaire	28	18	24	28	24,5
	Secondaire	18	16	38	22	23,5
	Supérieure	0	0	6	4	2,5
	Total	100	100	100	100	100

Plus de 90% des exploitants maraîchers étaient âgés de moins de 56 ans. La classe d'âge dominante est variable en fonction des sites. Ainsi, Pour Cambérène et Niaga, la classe des 15-35 ans est majoritaire avec respectivement 52 et 54%. Au niveau de Malika et Thiaroye la

classe dominante est celle des 36-55 ans mais représente moins de 50% des effectifs. La classe des 56 et plus est largement minoritaire avec moins de 10% des effectifs sur presque tous les sites. Tous les maraîchers interrogés au cours de cette étude étaient des hommes puisque dans cette zone, les femmes interviennent en général dans l'étape de commercialisation.

En terme d'alphabétisation, on a constaté que près de la moitié des maraîchers n'avait pas reçu d'éducation formelle (49,5%) avec une variabilité des pourcentages selon les sites et atteignant 54 et 66% au niveau des sites de Malika et de Niaga respectivement. Le reste de la population est partagé entre ceux ayant fait des études primaires (24,5%), secondaires (23,5%) et supérieures (2,5%).

Il est à noter que pour les sites ayant le plus fort taux d'analphabétisme, aucun exploitant n'a fait des études supérieures.

2.2.2. Spéculations cultivées

Les Niayes étant une zone propice à l'horticulture, différents types de spéculations y sont cultivés par les maraîchers. En général, ces légumes correspondent à ceux couramment consommés au Sénégal tels que le chou, la salade, la tomate, l'aubergine et l'oignon. Au total, vingt deux spéculations ont été citées par les maraîchers; cependant, seules celles ayant enregistré une fréquence totale de citations supérieure à 3% sont nommément répertoriées dans le tableau 3-2.

Les spéculations peuvent être groupées en quatre catégories que sont les légume-fruits avec 35% des citations, les légume-feuilles (~ 30%), les légume-racines (~ 20%) et les légume-tiges (~ 10%).

Une grande diversité des légumes a été rapportée au niveau des quatre sites avec la laitue, la tomate et l'aubergine comme étant les plus fréquemment cités à Thiaroye et Cambérène. A Niaga, dominant le chou, l'aubergine et l'oignon tandis que la tomate, le chou et l'oignon étaient les légumes les plus cultivés à Malika.

Tableau 3-2. Fréquences de citation des spéculations cultivées dans la zone des Niayes de Dakar.

Spéculation	Fréquence (%)				
	Malika	Niaga	Thiaroye	Cambéréne	Total
Laitue	6,9	2,3	18,5	29,5	13,1
Tomate	15,7	6,9	13,9	7,4	11,1
Aubergine	1,9	12,1	15,2	13,9	10,6
Concombre	6,3	1,2	4,6	1,6	3,5
Piment	3,1	6,4	3,3	2,5	4,0
Patate	1,3	6,4	5,3	0,0	3,5
Chou	13,2	20,8	12,6	6,6	13,9
Oignon	15,7	8,7	6,6	4,1	9,1
Carotte	2,5	4,6	7,9	5,7	5,2
Gombo	5,7	6,9	6,6	4,1	6,0
Autres	27,7	23,7	5,5	24,6	20,0
Total	100	100	100	100	100

2.2.3. Les pesticides utilisés

Certaines spéculations cultivées dans la zone des *Niayes* comme le chou, la tomate et le gombo sont très sensibles aux attaques des ravageurs dont l'action peut engendrer des pertes importantes de rendement. Il s'y ajoute que les conditions climatiques qui règnent dans la zone sont très favorables à la croissance et à la multiplication de certains ravageurs comme les champignons (humidité et température relativement élevées). Ainsi, pour contrer leur action, différentes méthodes de lutte sont mises en œuvre dont la plus pratiquée est l'application de produits phytosanitaires. Les résultats de notre enquête révèlent l'utilisation de plus d'une vingtaine de molécules à cet effet dont les principales sont présentées dans le tableau 3-3.

Tableau 3-3. Classes de danger selon l'OMS et fréquences de citation des molécules.

Matière active	Classe de danger	Malika		Niaga		Thiaroye		Cambérène		Total	
		Fréq.	%	Fréq.	%	Fréq.	%	Fréq.	%	Fréq.	%
Chlorpyrifos (OP ^b)	II	12	5,9	21	10,3	11	5,8	16	10,3	60	8,0
Diméthoate (OP)	II	34	16,6	24	11,8	37	19,5	21	13,5	116	15,4
Fénamiphos (OP)	Ib	-	-	-	-	1	0,5	-	-	1	0,1
Fénitrothion (OP)	II	15	7,3	8	3,9	6	3,2	11	7,1	40	5,3
Malathion (OP)	III	13	6,3	5	2,5	20	10,5	17	10,9	55	7,3
^a Malathion & Fénitrothion (OP/OP)	III/II	14	6,8	18	8,9	12	6,3	9	5,8	53	7,0
Méthamidophos (OP)	Ib	32	15,6	28	13,8	28	14,7	16	10,3	104	13,8
Parathion (OP)	Ia	8	3,9	5	2,5	1	0,5	2	1,3	16	2,1
Profénofos (OP)	II	12	5,9	5	2,5	1	0,5	7	4,5	25	3,3
Aldrin (OC ^c)	O	1	0,5	2	1,0	1	0,5	1	0,6	5	0,7
λ-cyhalothrine (Pyr ^d)	II	18	8,8	13	6,4	9	4,7	7	4,5	47	6,2
Dicofol (OC)	III	4	2,0	6	3,0	23	12,1	12	7,7	45	6,0
Endosulfan (OC)	II	5	2,4	21	10,3	1	0,5	7	4,5	34	4,5
Heptachlor (OC)	O	1	0,5	6	3,0	7	3,7	3	1,9	17	2,3
^a Dicofol & Tétradifon (OC/OC)	III/U	2	1,0	5	2,5	1	0,5	-	-	8	1,1
Deltaméthrine (Pyr)	II	4	2,0	4	2,0	12	6,3	9	5,8	29	3,8
Carbofuran (Carb ^e)	Ib	16	7,8	17	8,4	10	5,3	6	3,8	49	6,5
Méthomyl (Carb)	Ib	13	6,3	14	6,9	9	4,7	12	7,7	48	6,4
Maneb (Dithio ^f)	U	-	-	1	0,5	-	-	-	-	1	0,1
Fipronil (Prz ^g)	II	1	0,5	-	-	-	-	-	-	1	0,1

^a Association de pesticides, ^b Organophosphoré ; ^c Organochloré ; ^e Carbamate ; ^d Pyréthriinoïde ; ^g Pyrazole ; ^f Dithiocarbamate. Ia = Extrêmement dangereux; Ib = Hautement dangereux; II = Modérément dangereux; III = Légèrement dangereux; U= Ne semble pas présenter de danger dans les conditions normales d'utilisation; O = Pesticide obsolète, non classé.

Les pesticides appliqués sur les cultures appartiennent principalement à 4 grandes familles chimiques que sont les organophosphorés (OP), les organochlorés (OC), les carbamates (Carb) et les pyréthriinoïdes (Pyr). Les matières actives organophosphorés étaient les plus fréquemment citées (62,3%), suivies des organochlorés (14%), des carbamates (13%) et des pyréthriinoïdes (10%) (Figure 3-5).

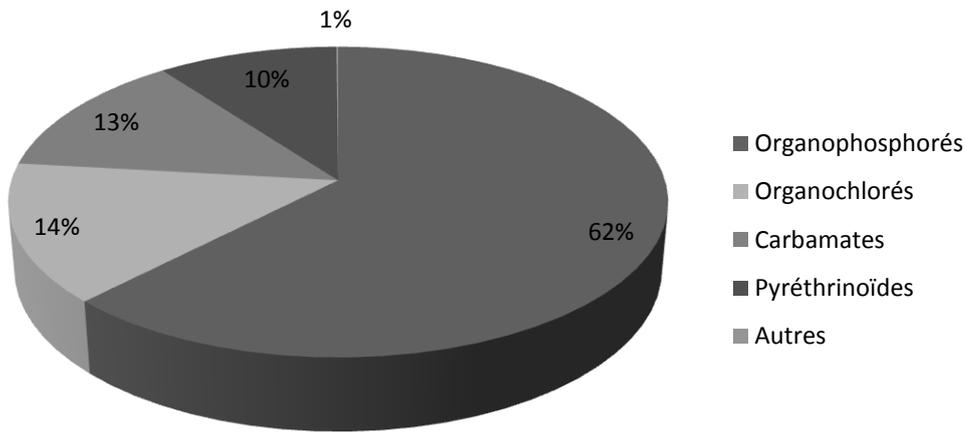


Figure 3-5. Distribution des matières actives selon la famille chimique.

Les pesticides organophosphorés les plus utilisés étaient le diméthoate, le méthamidophos, le chlorpyrifos, le malathion et le fénitrothion et avec des fréquences de citation de 15, 14, 8, 7 et 5% respectivement.

Pour les organochlorés, le dicofol était la matière active la plus appliquée au niveau des sites de Thiaroye et Cambérène tandis que l'endosulfan domine au niveau des sites de Niaga et Malika. Toujours dans ce groupe, des matières actives prohibées ou dont l'utilisation est sévèrement réglementée telles que l'heptachlor et l'aldrin ont été également citées par les maraîchers même si les fréquences obtenues étaient faibles dans l'ensemble (2,3 et 0,7% respectivement).

Concernant les carbamates et les pyréthriinoïdes, le méthomyl, la λ cyhalothrine, le carbofuran et la deltaméthrine étaient les matières actives les plus fréquemment appliquées sur les cultures avec des fréquences de 6,4, 6,2, 6,5, 3,8% respectivement.

2.2.4. Management des produits phytosanitaires

L'utilisation des pesticides sur les cultures obéit aux règles des BPA qui contribuent à garantir la sécurité sanitaire des aliments et la protection de l'environnement des conséquences néfastes résultant d'un mésusage. Parmi ces règles, figure l'application des produits phytosanitaires qu'en cas de stricte nécessité. Les fréquences de traitement pratiquées dans la zone des *Niayes* sont très variables comme l'illustre le tableau 3-4.

Tableau 3-4. Fréquences de traitement des cultures.

Intervalle d'application	Malika		Niaga		Thiaroye		Cambérène		Total	
	Fréq. ^a	%	Fréq.	%	Fréq.	%	Fréq.	%	Fréq.	%
Hebdomadaire	8	25,0	14	33,3	10	34,5	15	29,4	47	30,5
Bihebdomadaire	-	-	1	2,4	-	-	2	3,9	3	1,9
Une fois par quinzaine	6	18,8	1	2,4	2	6,9	4	7,8	13	8,4
Deux fois par quinzaine	-	-	1	2,4	-	-	-	-	1	0,6
Deux fois par campagne	-	-	2	4,8	-	-	3	5,9	5	3,2
Une fois par campagne	-	-	1	2,4	-	-	-	-	1	0,6
En cas d'attaque	18	56,3	20	47,6	13	44,8	23	45,1	74	48,1
Dépend du pesticide	-	-	1	2,4	-	-	2	3,9	3	1,9
Dépend du temps	-	-	1	2,4	4	13,8	2	3,9	7	4,5
Total	32	100	42	100	29	100	51	100	154	100

^a Nombre de citations

Les fréquences d'application des produits phytosanitaires dépendent du site et des maraîchers. La majorité d'entre eux ont déclaré ne traiter leur cultures qu'en cas d'attaque de ravageurs ou d'apparition de symptômes (48,1%). 30,5% avaient adopté une fréquence hebdomadaire de traitement. Les fréquences d'application des pesticides tiennent en compte rarement les conditions climatiques (4,5%) ou les spéculations cultivées (1,9%).

Une autre exigence des BPA est l'application de quantité écologiquement rationnelle de produit phytosanitaire. Dans la zone des *Niayes*, les quantités appliquées par hectare sont assez variables (Tableau 3-5). Selon les maraîchers interrogés, elle dépend du pesticide (69,8%), de la spéculation (3,5%) et dans une moindre mesure des instructions du fabricant (1,5%). Cependant, quelques maraîchers ont déclaré appliquer des quantités standards quelle

que soit la nature du pesticide ou la spéculacion cultivée. Par exemple, 7,4% traitaient systématiquement avec un demi-litre par hectare.

Tableau 3-5. Quantités de pesticide appliquées par campagne.

Quantité	Site									
	Malika		Niaga		Thiaroye		Cambérène		Total	
	Fréq. ^a	%	Fréq.	%	Fréq.	%	Fréq.	%	Fréq.	%
0,125 L/ha	-	-	1	2,0	4	9,1	3	5,4	8	4,0
0,25 L/ha	10	19,2	5	10	2	4,5	-	-	17	8,4
0,5 L/ha	7	13,5	7	14	-	-	1	1,8	15	7,4
1L /ha	1	1,9	-	-	-	-	-	-	1	0,5
0,5 kg/ha	4	7,7	-	-	-	-	-	-	4	2,0
1kg/ha	-	-	-	-	-	-	6	10,7	6	3,0
Dépend des instructions du fabricant	2	3,8	-	-	1	2,3	-	-	3	1,5
Dépend du pesticide	25	48,1	35	70	37	84,1	44	78,6	141	69,8
Dépend de la spéculacion	3	5,8	2	4	-	-	2	3,6	7	3,5
Total	52	100	50	100	44	100	56	100	202	100

^aNombre de citations

La disponibilité d'instruments de mesure appropriés lors des opérations de traitement est nécessaire pour être en conformité avec les BPA quant aux quantités à appliquer. Dans la zone des *Niayes*, les maraîchers utilisaient les instruments de mesure à leur portée qui sont constitués pour l'essentiel de capuchons de flacons (80,5%), de flacons (18,1%) ou, dans le cas de formulations en poudre, de cuillères ou de balance (l'utilisation de la balance est extrêmement rare et représente moins de 1% des fréquences de citations) (Tableau 3-6).

Les solutions de pesticides préparées sont appliquées sur les cultures principalement au moyen de pulvérisateurs (78,8%) et accessoirement par épandage (11,4%) et aspersion (9,8%).

Tableau 3-6. Autres aspects du management des produits phytosanitaires.

Variable	Nombre de citation	%
A Méthode d'application		
Pulvérisation	152	78,8
Epannage	22	11,4
Aspersion	19	9,8
Total	193	100
B Instruments de mesure		
Capuchons	178	80,5
Flacons	40	18,1
Cuillères	1	0,5
Balance	2	0,9
Total	221	100
C Fournisseurs		
Grossistes	79	32,4
Détaillants	150	61,5
Services de l'agriculture	5	2
Autres	10	4,1
Total	244	100
D Sources d'information		
Publicité	8	4,5
Collègues maraîchers	115	65,3
Conseillers agricoles	5	2,8
Détaillants	38	21,6
Autres	10	5,7
Total	176	100
E Stockage pesticide		
Magasins	10	6,5
Sous un Abri	128	83,7
En plein air	3	2
Autres	12	7,8
Total	153	100
F Traitement des emballages vides		
Brulés	1	0,6
Enterrés	45	26,6
Jetés	61	36,1
Recyclés	62	36,7
Total	169	100

Stockés dans de mauvaises conditions, les pesticides peuvent subir des transformations qui les rendent inaptes pour l'usage auquel ils sont destinés et dangereux pour l'environnement et la santé. Le tableau 3-6 montre que la majorité des maraîchers conservait les pesticides sous des abris installés à l'intérieur des champs (83,7%) tandis que quelques uns

déclaraient disposer d'un local dédié (6,5). Cependant, 2% d'entre eux ne disposaient pas de local à cet effet et laissaient les pesticides séjourner en plein air.

Le traitement réservé aux emballages vides n'était pas non plus adéquat. En effet, les maraîchers pouvaient les réutiliser après lavage (36,7%), les enterrer (26,6%), les brûler (0,6%) ou les jeter, spécialement pour les petits sachets (36,1%).

2.3. Discussion

L'activité maraîchère dans les quatre sites étudiés mobilise une population à dominante jeune. Cette situation corrobore celle décrite par Cissé et *al.* [14]. Des résultats différents ont été retrouvés au Nigéria où la classe d'âge 26-35 ans ne représentaient que 9,6% [149] et au Botswana avec 24,1 % des exploitants agricoles âgés entre 30 et 40 ans [150]. Comme dans la plupart des pays sous développés, l'agriculture représente la principale pourvoyeuse d'emplois au Sénégal. Elle utilise 70% de la population active et contribue pour 20% du PIB [151]. En effet, l'absence de qualification professionnelle combinée à un taux de chômage élevé offre des opportunités de travail limitées à la jeunesse. Ainsi, ils s'engagent dans ce secteur qui ne nécessite souvent pas de qualification tel que le montre le taux d'analphabétisme élevé chez les maraîchers de notre zone d'étude. Des résultats similaires ont été trouvés au Nigéria par Banjo et *al.* [149]. Cependant, certains jeunes pratiquent cette activité de façon temporaire dans l'optique de disposer de ressources leur permettant de financer leurs activités principales (études, commerce...) [152].

Le statut éducationnel des maraîchers ne milite pas en faveur d'une utilisation rationnelle des pesticides en limitant leur capacité à lire, comprendre et appliquer les instructions des fabricants mais aussi à comprendre les enjeux sanitaires et environnementaux.

Dans la zone étudiée, l'application des pesticides était la méthode de choix pour le contrôle des ravageurs des cultures. Tous les maraîchers interrogés ont déclaré utiliser ces substances sur leurs cultures. Ces résultats sont superposables à ceux rapportés par Ntow et *al.* [153] au Ghana où tous les répondants utilisaient des pesticides et à ceux de Sibanda et *al.* [154] au Zimbabwe. Plusieurs raisons permettent d'expliquer cette situation: disponibilité de produits abordables en sachets unidosés ou conditionnés dans des flacons sur le marché informel, culture de légumes sensibles aux attaques, perceptions des risques potentiels et des pertes de rendement par les maraîchers, absence d'autres alternatives de gestion des ravageurs immédiatement disponibles [155].

Au total, 20 matières actives appartenant aux organophosphorés, aux organochlorés, aux carbamates, aux pyréthriinoïdes et aux dithiocarbamates ont été citées par les maraîchers. Ce chiffre est proche de celui rapporté précédemment dans d'autres sites de la zone des *Niayes* [15, 16] et de celui trouvé par Sibanda *et al.* [154] au Zimbabwe. Nous devons souligner une diminution du nombre de matières actives quand on compare nos résultats à ceux de Cissé *et al.* [14]. Les insecticides étaient les pesticides les plus représentés tandis que les fongicides n'étaient représentés que par le maneb, un pesticide de la famille des dithiocarbamates. Aucun herbicide n'a été retrouvé parmi les molécules citées. Ces résultats sont différents de ceux retrouvés au Ghana par Ntow *et al.* [153] où ce groupe était le plus représenté. Au Cameroun, 29 molécules incluant des herbicides, des fongicides et des insecticides ont été appliquées sur les cultures de tomate [156]. En fait, dans la zone d'étude, le désherbage manuel était la méthode la plus utilisée pour lutter contre les mauvaises herbes.

Cette étude révèle une plus grande utilisation des pesticides organophosphorés comparés aux autres familles. En réalité, l'utilisation des organophosphorés est mondialement importante en raison de leur faible coût, de leur large spectre d'activité et de leur faible persistance dans l'environnement. Par exemple aux USA, 33 000 tonnes de pesticides organophosphorés ont été appliqués sur les cultures en 2001 [157]. Le nombre de molécules d'organochlorés disponibles était limité puisqu'elles sont assujetties à une réglementation internationale contraignante qui limite ou interdit leur production, leur commercialisation et leur utilisation. Malheureusement, certaines d'entre elles telles que l'endosulfan continue à être appliquées sur les légumes malgré l'absence d'homologation pour cet usage. Les organochlorés sont connus pour être persistants dans l'environnement (grande résistance à la biodégradation) et pour leur biodisponibilité. Ainsi, ils peuvent se concentrer dans la chaîne trophique et entraîner une biomagnification significative dans son dernier maillon [158, 159].

Trois pesticides appartenant aux classes Ia et Ib de l'OMS sont appliqués sur les cultures à des fréquences élevées (28,9%) (Tableau III). Des résultats similaires ont été rapportés du Botswana par Obopile *et al.* [150] où près du tiers des matières actives utilisées par les paysans étaient classées comme extrêmement ou hautement dangereuses. De plus, parmi les 20 matières actives citées, 13 n'apparaissent pas sur la liste des pesticides homologués établie par le Comité Sahélien des Pesticides (CSP), l'organisme responsable de l'élaboration et de l'application de la réglementation commune sur les pesticides dans les Etats membres du Comité Inter-états de Lutte Contre la Sécheresse au Sahel (CILSS). Comme la plupart des pays sous développés, les capacités d'application de la réglementation sur les

pesticides sont faibles au Sénégal du fait du déficit en ressources humaines, matérielles et financières. Les conséquences de cette non application de la réglementation sont la présence sur le marché de produits contrefaits, sous-dosés ou sur-dosés qui sont à l'origine d'une perte d'efficacité, de phénomènes de résistance des insectes et de risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement [160].

Les résultats de cette étude montrent également que 61,5% des maraîchers s'approvisionnaient en produits phytosanitaires chez des détaillants non agréés. Les produits vendus sont reconditionnés dans de petits flacons de 250 mL ou des sachets de 25-100g. Les prix de vente sont ainsi plus faibles que ceux pratiqués au niveau des canaux officiels et sont plus abordables pour les maraîchers dont le pouvoir d'achat est réduit. Une autre source d'approvisionnement est constituée par les grossistes (32,4%).

Le choix des pesticides à appliquer est basé, la plupart du temps, sur des informations obtenues auprès de leurs collègues (65,3%), des vendeurs au détail (21,6%), des spots publicitaires (4,5%) et plus rarement des conseillers agricoles. Ce faisant, ils expérimentent différentes molécules dans la lutte contre les ravageurs des cultures.

Les fréquences d'application des pesticides étaient, en général, élevées avec 30,5% des paysans traitant leur culture une fois par semaine. Près de la moitié d'entre eux ont déclaré ne traiter qu'en cas d'attaque de ravageurs ou d'apparition de symptômes selon les Bonnes Pratiques Agricoles. Cette dépendance élevée entraîne un contact fréquent avec les pesticides qui peut se traduire par des graves problèmes sanitaires. Des signes d'empoisonnement (malaise, maux de tête, douleurs abdominales...) probablement en relation avec l'utilisation des pesticides sont négligés par les maraîchers qui les considèrent comme normaux. Des constatations similaires ont été tirées au Nigéria par Banjo *et al.* [149].

Pour mesurer les quantités de pesticide à appliquer, les maraîchers utilisent les capuchons des flacons, les flacons ou plus rarement la cuillère ou la balance. La majorité d'entre eux ont déclaré moduler les quantités à appliquer en fonction des pesticides. Cependant, certains appliquent la même dose de pesticide quelque soit sa nature.

L'application des produits phytosanitaires se fait principalement à l'aide de pulvérisateurs manuels à dos. Des résultats similaires ont été rapportés au Ghana par Ntow *et al.* [153]. L'utilisation de cet équipement n'est pas exempt de risques en raison des fuites fréquentes de liquide observées et d'une mauvaise protection individuelle des maraîchers. Il

s'y ajoute que le coût élevé des pulvérisateurs ne plaide pas en faveur d'un remplacement des vieux équipements qui en plus sont généralement mal entretenus. Au Cameroun par exemple, seulement 25% des pulvérisateurs étaient considérés comme étant adaptés [156].

Conclusion

L'application des produits phytosanitaires constitue le principal moyen de lutte contre les ravageurs qui prolifèrent dans la zone des Niayes grâce aux conditions climatiques propices. Diverses matières actives appartenant aux familles des organophosphorés, des organochlorés, des carbamates et des pyréthriinoïdes sont appliquées sur une diversité de spéculations. La plupart d'entre elles ne figure pas sur les listes des pesticides homologués par le Comité Sahélien des Pesticides. Certaines molécules sont des polluants organiques persistants et sont interdits d'utilisation au Sénégal. Les pratiques en matière d'utilisation des pesticides ne respectent pas les règles des BPA. En effet, les fréquences des traitements et les quantités à appliquer sont, en général, déterminées de façon arbitraire. Le matériel utilisé pour le dosage et l'application des pesticides n'était pas conforme. Les conditions de stockage et les méthodes d'élimination des emballages n'étaient pas adaptées dans la majorité des cas.

En général, on remarque que les pratiques n'ont pas beaucoup évolué malgré les efforts de sensibilisation menés par les autorités publiques appuyées par les ONG. Ces mauvaises pratiques relevées entraînent des conséquences néfastes pour l'homme et son environnement d'autant plus que certaines matières actives appliquées sont persistantes en raison de leurs caractéristiques physicochimiques (organochlorés).

Ainsi des mesures idoines doivent être prises pour une application stricte de la réglementation permettant de mettre hors circuit les produits non homologués et les polluants organiques persistants.

De nouveaux systèmes de management des cultures capables de réduire la dépendance des maraîchers aux pesticides doivent être promus. A ce propos, la gestion intégrée des cultures bien comprise et correctement appliquée peut contribuer à de bons résultats avec un impact minimal sur l'environnement. Son implémentation nécessite la sensibilisation des maraîchers sur les effets liés à une mauvaise utilisation des pesticides et sur l'existence de méthodes alternatives de contrôle des ravageurs.

Par ailleurs, au vu des matières actives appliquées sur les cultures dont certaines sont connus pour être de potentiels polluants, il est impératif de mener des investigations analytiques sur le degré de contamination de l'environnement (sol, eau, air) et des produits agricoles. Ceci nécessite la disponibilité de matériel performant et la mise en œuvre de méthodes d'échantillonnage et d'analyses appropriées. Ceci fait l'objet du chapitre 4.

Chapitre 4.

Matériel et Méthodes

Introduction

Les pesticides sont, en général, présents à des concentrations très faibles dans l'environnement [161, 41]. Dans la zone des *Niayes*, les molécules appliquées sur les cultures appartiennent à des variétés de groupes chimiques présentant des propriétés physicochimiques tout aussi différentes (Tableau 4-1). Ainsi, la recherche et la quantification de leurs résidus exigent la mise en œuvre de méthodes multi-résidus hautement spécifiques, sensibles et fiables. Cette exigence s'est accrue avec l'adoption de législations nationales et internationales plus strictes quant à la présence des résidus de pesticide dans les aliments et l'eau visant essentiellement la protection du consommateur. Plusieurs méthodes d'analyses sont décrites dans la littérature; leur choix dépend des molécules étudiées et des matrices ciblées.

Ce chapitre décrit le processus du choix des méthodes analytiques mises en œuvre dans le cadre de ce présent travail, les protocoles expérimentaux et leur processus de validation.

Après une mise au point bibliographique sur les procédures analytiques mises en œuvre pour l'analyse des molécules de l'étude, nous présenterons les méthodes d'échantillonnage, ensuite l'instrumentation analytique et enfin les protocoles d'analyses des résidus de pesticide dans l'eau, le sol et les légumes.

1. Propriétés physicochimiques des molécules étudiées

Le tableau 4-1 donne les propriétés physicochimiques des molécules de cette étude. Elles possèdent une large gamme de valeurs.

Le classement des groupes chimiques représentés dans ce tableau en fonction des valeurs de solubilité de leurs représentants suit l'ordre carbamates > organophosphorés > organochlorés > pyréthriinoïdes. Les valeurs de solubilité obtenues sont relativement homogènes pour les organochlorés (17.10^{-3} à 56.10^{-3}) et les pyréthriinoïdes (2.10^{-3} et 5.10^{-3}) tandis qu'elles varient dans une large mesure pour les organophosphorés ($1,07$ à 25.10^3 mg/L) et les carbamates (351 et 58.10^3).

Les K_{OC} varient en sens inverse de la solubilité. Ainsi, les molécules les plus solubles ont les valeurs de K_{OC} les plus faibles (diméthoate, méthomyl et carbofuran). Ces molécules présentent des DT50 courts à intermédiaires. La conjugaison de ces facteurs en fait de potentiels polluants des eaux souterraines.

Contrairement à ces molécules, d'autres ont présenté des valeurs de K_{OC} très élevées correspondant à des solubilités en général faibles (DDT, β endosulfan, DDD, λ -cyhalothrine, aldrine, heptachlor, deltaméthrine). Par ailleurs leur DT50 est intermédiaire ou très long. Ces molécules peuvent ne pas être considérées comme de potentiels polluants des eaux souterraines et ne sont donc pas attendues à des concentrations importantes dans ces milieux.

Les molécules restantes sont caractérisées par des solubilités faibles en général, des K_{OC} relativement élevés et des DT50 intermédiaires ou longs (lindane, fénitrothion, chlorpyrifos méthyle, dicofol, parathion, α lindane). Même si elles peuvent ne pas être considérées comme des polluants potentiels de la nappe en raison de ces caractéristiques, elles sont susceptibles d'y être détectées en quantité importante.

Tableau 4-1. Propriétés physicochimiques des pesticides retenus pour cette étude [162, 163, 164, 165].

Pesticides	Poids moléculaire	Solubilité (mg/L)	Log K _{OW}	Pression de vapeur (Pa)	K _H (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	K _{OC} (cm ³ /g)	Mobilité	DT ₅₀ sol (jours)
α lindane	290	7,3	3,8	5,99.10 ⁻³	4,6.10 ⁻⁴	3715	Faible	-
lindane	290	10	3,72	1,25.10 ⁻³	3,55.10 ⁻¹	1100	Modérée	400
chlorpyrifos méthyle	322	4	4,3	3.10 ⁻³	2,35.10 ⁻¹	3.10 ³	Faible	7
heptachlor	373	0,056	4,4	5,3.10 ⁻²	297,9.10 ⁻¹	5,2.10 ⁴	Extrêmement faible	250
fénitrothion	277	5	3,3	1,57.10 ⁻³	9,86.10 ⁻³	252-384	Modérée	4
malathion	330	145	2,75	10 ⁻³	45.10 ⁻³	1,8.10 ³	Légèrement mobile	25
chlorpyrifos	350	1,07	4,7	10 ⁻³	9,1.10 ⁻¹	6070	Très faible	30
aldrin	365	0,017	6,50	10 ⁻²	503.10 ⁻¹	4,68.10 ⁷	-	365
parathion	291	24	3,83	8,9.10 ⁻³	3,02.10 ⁻²	5.10 ³	Très faible	49
dicofol	370	0,8	5,1	5,3.10 ⁻⁵	1,5.10 ⁻²	5.10 ³	Très faible	45
α endosulfan	404	0,23	4,74	1,0510 ⁻³	11.10 ⁻¹	3162	Faible	50
profénofos	373	28	4,68	1,19.10 ⁻⁴	2,96.10 ⁻⁶	2.10 ³	Faible	8
DDE	318	0,12	6,76	7,9.10 ⁻⁴	2,79.10 ⁻³	5.10 ⁴	Extrêmement faible	1000
DDD	320	0,09	6,10	1,79.10 ⁻⁴	5,33.10 ⁻⁴	10 ⁶	Extrêmement faible	1000
β endosulfan	404	0,32	4,79	1,38.10 ⁻⁴	2.10 ⁻¹	1,1.10 ⁴	Extrêmement faible	-
DDT	354	0,025	6,91	2,48.10 ⁻⁵	8,43.10 ⁻¹	2.10 ⁶	Extrêmement faible	2000
λ cyhalothrine	450	0,005	7	2.10 ⁻⁷	2.10 ⁻²	24,7.10 ⁴	Extrêmement faible	42,6
deltaméthrine	505	0,002	5,43	1,99.10 ⁻⁶	3,59.10 ⁻⁴	46.10 ⁴	-	48
diméthoate	229	25000	0,78	2,9.10 ⁻⁴	8,11.10 ⁻⁶	20	Très élevée	7
méthomyl	162	58000	1,24	7,46.10 ⁻⁴	2,79.10 ⁻⁹	72	Elevée	30
carbofuran	221	351	1,23	2,25.10 ⁻⁴	1,58.10 ⁻⁴	22	Très élevée	50

2. Synthèse de la littérature sur les procédures analytiques appliquées à la détermination des molécules de l'étude

L'extraction est, habituellement, la première étape des procédures analytiques appliquées à la détermination des résidus de pesticide dans les matrices environnementales. La technique d'extraction utilisée a une grande influence sur l'exactitude des résultats obtenus et sur le temps d'analyse d'où la nécessité de procéder à un choix judicieux. En fonction de la nature chimique du pesticide étudié et de la matrice ciblée, différentes méthodes sont exposées dans la littérature. Les techniques mises en œuvre dans la recherche et le dosage des molécules de notre étude dans l'eau sont présentées dans le tableau 4-2.

Les méthodes les plus utilisées sont l'extraction liquide-liquide (Liquid-Liquid Extraction, LLE), l'extraction sur phase solide (Solid-Phase Extraction, SPE) et l'extraction par micro-ondes (Microwave Assisted Extraction, MAE).

La LLE est une méthode classique d'extraction des pesticides à partir d'échantillons aqueux qui est réalisée par le contact intime de deux phases liquides non miscibles (le solvant extractif et la solution à extraire) dans une ampoule à décanter. Les volumes d'échantillons à extraire varient, généralement, de 500 à 1000 ml. Le dichlorométhane est habituellement choisi en raison de la grande solubilité des molécules actives dans ce solvant, sa non-miscibilité à l'eau et sa densité supérieure à celle de l'eau [166]. L'hexane est également utilisée seule ou en mélange avec le dichlorométhane [167].

La SPE a été développée au milieu des années 1970 comme une alternative à la LLE. Elle est une des techniques d'extraction les plus utilisées actuellement et est basée sur l'adsorption des analytes sur une phase solide. Les phases apolaires octyl (C8) et octadécyl (C18) sont les plus utilisées comme adsorbant et permettent d'extraire des molécules chimiquement très différentes (carbamates, organochlorés, organophosphorés, triazines, pyréthriinoïdes...) [166, 168, 169]. Des adsorbants mixtes comportant des phases C18 et phényle ont été également utilisés pour augmenter la capacité de rétention et la gamme de composés extraits [170]. L'addition de polymères de résines synthétiques telles que les copolymères de styrène-divinylbenzène (SDB) dans les cartouches ou disques SPE a permis d'améliorer les taux de recouvrement des composés polaires [171].

Tableau 4-2. Synthèse bibliographique non exhaustive d'articles relatant les méthodes de détermination des pesticides dans l'eau.

Pesticides	Méthode d'extraction	Méthode d'analyse	Taux de recouvrement (%)	Limite de détection (µg/L)	Réf
α lindane	LLE-SPE	CPG-ECD-MS	70-126	0,015-0,008	[35, 158, 167]
lindane	LLE	CPG-ECD	110-125	0,008	[158]
chlorpyrifos méthyle	SPE	CLHP-DAD	86	0,05	[172]
heptachlor	LLE-SPE	CPG -ECD/ CPG-MS	58-113	0,001-0,015	[173, 168, 174]
fénitrothion	LLE-SPE	CLHP-DAD/ CPG-MS	87-97	0,03-0,05	[158, 172, 167]
malathion	LLE-SPE	LC-MSMS/ CPG-MS	62-100	0,0014-0,02	[175, 167, 168]
chlorpyrifos	LLE-SPE	CLHP-DAD/ CPG-MS/NPD	73-116	0,0038-0,05	[175, 167, 172]
aldrin	LLE-SPE	CPG-ECD/ CPG-MS	64-126	0,001-0,015	[168, 173, 35]
parathion	LLE-SPE	CLHP-DAD/ CPG-MS/NPD	64-128	0,0046-0,05	[167, 172]
dicofol	LLE-SPE	CPG-MS/ CPG-ECD	63-136	0,030-0,001	[168, 174]
α endosulfan	LLE-SPE	CPG-ECD/ CPG-MS	70-99	0,001-0,018	[167, 174]
profénofos	-	-	-	-	-
DDE	LLE-SPE-MAE	CPG-ECD/ CPG-MS	64-107	0,001-0,1	[174, 167, 176]
DDD	LLE	CPG-ECD/ CPG-MS	102	0,001-0,013	[35, 174]
β endosulfan	LLE-SPE	CPG-ECD/ CPG-MS	84-96	0,001-0,048	[174, 167]
DDT	LLE-MAE-SPE	CPG-ECD/ CPG-MS	50-120	0,006-0,1	[167, 176, 35]
λ cyhalothrine	LLE	CPG/ECD	107	0,78	[177]
deltaméthrine	LLE-SPE	CLHP-DAD/ CPG-MS/NPD	44	0,0046-0,05	[175, 172]
méthomyl	MAE-SPE	CLHP-DAD/ CPG-MS	19-102	0,5-2	[176, 172]
diméthoate	SPE-MAE	CLHP-DAD/ CPG-MS/LC-MSMS	54-137	0,0001-0,1	[178, 168, 176]
carbofuran	SPE	CLHP-DAD/ CPG-MS	102	0,05-0,005	[169, 172]

La MAE a été développée récemment pour l'extraction de composés organiques à partir de matrices environnementales [179, 180]. Elle utilise le rayonnement micro-onde comme source de chaleur pour le mélange solvant-échantillon [181]. Les études réalisées jusqu'ici n'ont conclu à aucune dégradation des composés à extraire [182]. Les durées d'extraction sont de l'ordre de quelques minutes (10-20 min) et les volumes de solvant utilisés par échantillon varient de 25-50 mL. Les rendements obtenus sont, dans la plupart des cas, comparables à ceux obtenus avec les procédés traditionnels d'extraction.

De ces trois techniques, la LLE et la SPE sont les plus mises en œuvre dans les laboratoires pour l'extraction des résidus de pesticides dans l'eau [166, 183]. La SPE a gagné en popularité car elle requiert de petits volumes de solvant organique, n'est pas chronophage et se prête à l'automatisation. Les rendements obtenus avec cette technique sont généralement élevés mais elle ne se prête pas à l'extraction de composés très polaires tels que le diméthoate et le méthomyl [166]. En effet, de faibles taux de recouvrement ont été obtenus même avec l'utilisation de phases plus polaires telles que les groupements phényle ou cyanopropyle (CN) [184, 185]. Cet inconvénient a été déterminant dans notre choix de **l'extraction liquide-liquide** pour laquelle des rendements corrects ont été rapportés pour les composés de cette étude.

Pour toutes les molécules de l'étude, les taux de recouvrement et les limites de détection rapportés dans la littérature variaient dans une large mesure en fonction des auteurs. Ces variations peuvent être dues aux différences dans les techniques d'extraction et d'analyse appliquées et pour une technique donnée par les conditions opératoires spécifiques (type et volume de solvant, paramètres de temps, paramètres techniques de l'analyseur..).

Tous les pesticides organochlorés ont été analysés par chromatographie en phase gazeuse (CPG) tandis que ceux des autres groupes chimiques ont été analysés soit par cette technique soit par chromatographie liquide (CL).

L'extraction des résidus de pesticide du sol met en œuvre différentes méthodes. Une synthèse bibliographique non exhaustive de ces dernières est donnée dans le tableau 4-3.

Les techniques utilisées sont, essentiellement, l'extraction au Soxhlet, l'extraction aux ultrasons (Ultrasonic Assisted Extraction, UAE), l'extraction par liquide pressurisé (Accelerated Solvent Extraction, ASE), l'extraction assistée par micro-ondes (MAE) et

l'extraction sur phase solide (SPE). Pour les deux dernières techniques, le principe a été décrit plus haut.

L'extraction au soxhlet est une approche classique d'extraction d'un large spectre de composés organiques à partir de matrices solides ou semi-solides. Elle a été adoptée dans de nombreuses méthodes d'analyses normalisées [186, 187]. L'échantillon contenu dans une cartouche de cellulose est extrait continuellement par du solvant distillé puis condensé. Cette technique permet d'obtenir des rendements d'extraction globalement supérieurs à 70%. Cependant, l'utilisation du Soxhlet nécessite des quantités importantes de solvant et un temps assez long.

Dans l'extraction aux ultrasons, les échantillons à extraire sont placés dans un bain à ultrasons avec le solvant d'extraction polaire. Habituellement, on utilise comme solvant d'extraction le mélange acétone-dichlorométhane, l'acétone seule ou le dichlorométhane seul. Cette extraction est plus rapide que celle au soxhlet, mais son rendement est plus faible [188].

L'ASE est une technique relativement récente appliquée à l'extraction d'échantillons solides et semi-solides [189]. L'utilisation de solvants liquides conventionnels à de fortes pressions (1500 à 3000 psi) et températures (50-200°C) permet de rendre le processus plus efficace. L'augmentation de la constante diélectrique des solvants et la diminution conséquente de leur viscosité favorisent la pénétration des solvants dans la matrice rendant l'extraction plus effective et plus rapide. Les volumes de solvants nécessaires et le temps d'extraction sont réduits. Les rendements obtenus sont meilleurs comparés à ceux d'autres techniques telle que l'UAE, la MAE [190].

L'extraction au soxhlet a été comparée à l'ASE et à la MAE dans plusieurs études portant sur les résidus de pesticide dans le sol et les sédiments. Les résultats obtenus étaient, généralement, similaires. Cependant, certains auteurs ont trouvé des rendements plus élevés ainsi que des limites de détection plus basses pour le soxhlet que les autres techniques ([191, 192]. De plus, c'est une technique de référence adoptée dans plusieurs méthodes standardisées et met en œuvre une instrumentation simple contrairement à l'ASE dont l'appareil n'était pas disponible au niveau du laboratoire au moment de l'étude. Donc, ces considérations justifient le choix de l'extraction des pesticides de l'étude par la **technique du soxhlet**.

Tableau 4-3. Synthèse bibliographique non exhaustive d'articles relatant les méthodes de détermination des pesticides de notre étude dans le sol.

Pesticides	Méthode d'extraction	Méthode d'analyse	Taux de recouvrement (%)	Limite de détection (ppb)	Réf
α lindane	Soxhlet-UAE	CPG-ECD/GC-MS	85-105	0,03-0,55	[191, 193, 194, 195]
lindane	Soxhlet-UAE	CPG-ECD/GC-MS	83-103	0,05-0,61	[191, 193, 194, 196]
chlorpyrifos méthyle	-	-	-	-	-
heptachlor	Soxhlet-UAE	CPG-ECD/CPG-MS	90-93	0,05-1,09	[48, 193, 194]
fénitrothion	UAE	CPG-MS	97-100	1,5	[197]
malathion	UAE-SPE	CPG-MS/CPG-NPD	95-103	1,2	[197, 198]
chlorpyrifos	UAE-SPE	CPG-MS/GC-NPD	94-98	0,9-20	[197, 198, 176]
aldrin	Soxhlet-UAE	CPG-ECD/CPG-MS	64-93	0,04-2,107	[48, 193, 197, 195]
parathion	UAE	CPG/ECD	-	0,2	[199]
dicofol	UAE-QuEChERS	CPG-ECD/CPG-MS	83	1,35	[194, 196]
α endosulfan	Soxhlet-UAE	CPG-ECD/CPG-MS	85-109	0,05-0,13	[193, 197, 195]
profénofos	UAE	CPG-MS	98-103	1,2	[197]
DDE	Soxhlet-UAE-ASE-MAE	CPG-ECD/CPG-MS	86-102	0,0001-0,81	[48, 193, 194, 196]
DDD	Soxhlet-UAE-ASE-MAE	CPG-ECD/CPG-MS	77-110	0,01-0,56	[48, 193, 194, 195]
β endosulfan	Soxhlet-UAE	CPG-ECD/CPG-MS	87-104	0,05-1,2	[48, 193, 197, 196]
DDT	Soxhlet-UAE-ASE-MAE	CPG-ECD/CPG-MS	79-116	0,0001-0,63	[48, 193, 197, 191]
λ cyhalothrine	UAE	CPG-MS	96-99	0,7	[197]
deltaméthrine	SPE	CPG-NPD	-	-	[198]
méthomyl	UAE	LC-MS	70-98	2-7	[200, 176]
diméthoate	SPE	CPG-NPD/CPG-MS	96-99	2-4	[198, 176]
carbofuran	UAE	LC-MS	70-75	0,5	[200]

Par ailleurs, les taux de recouvrement rapportés par les différents auteurs étaient relativement similaires. Cependant, les limites de détection des pesticides pris individuellement étaient comprises dans des intervalles plus ou moins larges. Ces variations résident dans les méthodes d'extraction et d'analyse choisies et pour une méthode donnée dans les conditions opératoires.

Les pesticides ont été analysés essentiellement par CPG sauf les carbamates (méthomyl et carbofuran) pour lesquels la chromatographie liquide a été utilisée.

La détermination des pesticides dans les produits horticoles fait appel, comme pour les autres matrices environnementales, à plusieurs techniques d'extraction. Celles les plus fréquemment mises en œuvre pour les molécules de cette étude sont listées dans le tableau 4-4.

Les taux de recouvrement rapportés par différents auteurs sont relativement homogènes tandis que les limites de détection étaient comprises dans une large gamme pour la plupart des pesticides comme cela était le cas pour les matrices sol et eau. Ici également, la CPG a été choisie pour l'analyse des organochlorés, des pyréthrinoïdes ainsi que des organophosphorés sauf le diméthoate. Ce dernier a été analysé soit par CPG ou par CL qui était la méthode la plus utilisée pour le méthomyl et le carbofuran.

Les méthodes d'extraction rencontrées dans la littérature sont, essentiellement, la méthode QuEChERS (acronyme en anglais de Quick, Easy, Cheap, Effective, Rugged and Safe), l'extraction solide-liquide (LSE, en anglais) et l'extraction aux ultrasons (UAE) qui a été déjà citée pour les sols.

Dans la LSE, l'échantillon à extraire est mélangé intimement avec le solvant extractif qui a été choisi en fonction de son pouvoir dissolvant vis-à-vis des pesticides recherchés. Elle requiert, en général, d'autres étapes de purification et de concentration des extraits [190].

La méthode QuEChERS est devenue la technique la plus utilisée dans le domaine de l'extraction des résidus de pesticide dans les légumes comme l'illustre d'ailleurs le tableau 4-4. Elle a été développée en 2003 par Anastassiades *et al.* [201], et sa mise en œuvre simple se fait en deux courtes étapes d'extraction et de purification. Elle a comme principaux avantages de simplifier sensiblement le travail de préparation des échantillons en laboratoire et de diminuer l'utilisation de solvants et de verrerie. Son coût est faible et elle génère de faibles quantités de déchets contrairement aux autres techniques telles que la LSE. De plus, elle se

prête au dosage multi-résidu. Toutes ces considérations ont été à la base du choix de la méthode **QuEChERS** pour l'extraction des pesticides dans les légumes au cours de ce travail. Elle sera décrite plus en détail plus loin.

Une fois le processus d'extraction terminé, l'étape suivante est celle de l'analyse consistant à la séparation, à l'identification et au dosage des substances isolées. Dans le cas des pesticides de cette étude, deux techniques ont été rapportées dans la littérature: la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie liquide haute performance (CLHP).

La CPG est une méthode de séparation de composés volatiles ou volatilisables et thermostables. Elle permet l'analyse de mélanges complexes dont les constituants diffèrent d'une façon considérable par leur nature et leur volatilité. Pour l'analyse des molécules de cette étude, elle a été couplée à plusieurs types de détecteurs tels que le détecteur NPD (organophosphorés et des carbamates), le détecteur ECD (organochlorés, pyréthriinoïdes) et le spectromètre de masse (détecteur universel).

Les recherches dans la littérature ont montré que la CPG couplée à la spectrométrie de masse est la méthode la plus couramment utilisée pour l'analyse des pesticides [202, 203, 204]. En effet, la spectrométrie de masse (SM) est un outil performant pour l'identification et la quantification des produits phytosanitaires dans des matrices complexes [205, 206]. Couplée à la CPG, elle permet d'obtenir de meilleurs résultats en terme de sensibilité, de spécificité et d'informations structurelles que les détecteurs ECD ou NPD [207, 208].

Cette technique sera utilisée pour l'analyse des résidus des pesticides de cette étude dans les différentes matrices.

Pour les molécules non analysables par cette technique la CLHP couplée à un détecteur à barrettes de diode (DAD en anglais) a été mise en œuvre. Elle est adaptée à l'analyse de molécules organiques polaires ou thermolabiles (diméthoate, méthomyl, carbofuran). L'utilisation du détecteur à barrette de diode permet d'améliorer la sensibilité de la détection par rapport au détecteur Ultra-violet [209].

Tableau 4-4. Synthèse bibliographique non exhaustive d'articles relatant les méthodes de détermination des pesticides de notre étude dans les légumes.

Pesticides	Méthode d'extraction	Méthode d'analyse	Taux de recouvrement (%)	Limite de détection (mg/kg)	Référence
α lindane	QuEChERS	CPG-MS	85-99	0,002	[202]
lindane	QuEChERS-LSE	CPG-ECD/ CPG-MS	88-94	0,002-0,5	[202, 203]
chlorpyrifos méthyle	QuEChERS	CPG-MS	83-95	0,002-0,003	[202, 210]
heptachlor	QuEChERS	CPG-MS	80-95	0,002	[202]
fénitrothion	QuEChERS	CPG-MS	81-99	0,0004-0,01	[202, 210]
malathion	QuEChERS	CPG-MS /LC-MS	82-100	0,0003-0,01	[202, 210, 211]
chlorpyrifos	QuEChERS-LSE-UAE	CPG-MS /LC-MS	82-99	0,0002-0,003	[204, 202, 210, 203]
aldrin	QuEChERS	CPG-MS	81-88	0,004-0,01	[202, 203]
parathion	QuEChERS-LSE	CPG-MS	82-107	0,01-0,1	[202, 203]
dicofol	QuEChERS-LSE	CPG-MS	84-99	0,004-5,4	[202, 203]
α endosulfan	QuEChERS-LSE-UAE	CPG-MS	87-98	0,02-0,04	[204, 202, 203]
profénofos	QuEChERS-LSE	CPG-MS	89-98	0,01-2,8	[202, 203]
p,p'-DDE	QuEChERS	CPG-MS	83-91	0,002	[202]
p,p'-DDD	QuEChERS	CPG-MS	82-94	0,002	[202]
β endosulfan	QuEChERS-LSE-UAE	CPG-MS	87-98	0,02-0,04	[204, 202, 203]
p,p'-DDT	QuEChERS	CPG-MS	88-95	0,002	[202]
λ cyhalothrine	QuEChERS-LSE-SPE	CPG-MS/ CPG-ECD	105	0,0006-1,9	[212, 210, 203]
deltaméthrine	QuEChERS-LSE-SPE	CPG-MS/ CPG-ECD	88-92	0,0001-0,05	[212, 202, 210, 203]
méthomyl	LSE	LC-MS	98	-	[213]
diméthoate	QuEChERS-LSE	CPG-MS/LC-MS	80-112	0,0004-0,05	[211, 213, 210, 203]
carbofuran	QuEChERS-LSE-UAE	CPG-MS/LC-MS	95-112	0,03	[204, 211, 213]

3. Méthodes d'échantillonnage

3.1. Collecte des échantillons de sol

Les échantillons de sol ont été prélevés au cours de quatre campagnes de prélèvement ayant eu lieu alternativement en saison sèche (Novembre 2010-Janvier 2011 et Mai 2012) et en saison des pluies (Aout-Septembre 2011 et Septembre 2012) sur une période de deux ans au niveau des quatre sites retenus pour cette étude.

Pour ce faire, des aires de 10 x 10 m² ont été délimitées au milieu du champ puis cinq (05) échantillons élémentaires ont été prélevés au niveau de l'horizon 0-20 cm suivant les diagonales et les cotés du carré à l'aide d'une bêche. Celle-ci a été préalablement lavée au détergent et rincée à l'eau et à l'acétone. Pour faire le prélèvement, un trou de la profondeur de la bêche a été creusé avec un espace suffisant pour retirer la terre qu'elle contient. Les échantillons élémentaires ont été mélangés après tri des pierres et des matières végétales et un échantillon final de laboratoire de 200 g a été prélevé. Ce dernier a été ensuite emballé dans du papier aluminium puis mis dans un sachet en plastique portant mention à l'encre indélébile du code de l'échantillon. Une fiche de collecte mentionnant le lieu, la date de prélèvement et l'identité du preleveur accompagne l'échantillon. Ce dernier est acheminé dans une glacière au laboratoire où la conservation a été réalisée au réfrigérateur entre 4 et 8°C.

3.2. Collecte des échantillons d'eau

La collecte des échantillons d'eau a été réalisée en même temps que celle des échantillons de sol au niveau des puits et des forages situés dans les périmètres cultivés des différents sites et d'un puits situé à 500 m des champs, dans la zone d'habitation de Malika. La profondeur moyenne des puits était approximativement de 8 m.

Les prélèvements d'eau souterraine au niveau des puits ont été réalisés à l'aide d'un seau attaché au bout d'une corde et qui est remonté à l'aide d'une poulie. Deux flacons de prélèvement en polytétrafluoroéthylène (PTFE) munis d'un couvercle à vis d'une capacité de 500 mL ont été ensuite remplis pour chaque puits. Les prélèvements au niveau des forages ont été faits en recueillant directement l'eau s'écoulant à travers un tuyau métallique à la suite d'un pompage manuel. Après fermeture hermétique et mention du code d'identification, les

flacons ont été recouverts avec du papier aluminium puis placés dans une glacière et transportés au laboratoire où ils ont été conservés entre 4 et 8°C.

A chaque échantillon collecté a été adjointe une fiche de collecte donnant l'information sur le lieu et la date de prélèvement et l'identité du préleveur.

3.3. Collecte des échantillons de légumes

Trois spéculations ont été choisies pour cette étude en fonction de leur disponibilité annuelle au niveau des sites d'étude au moment des prélèvements et de l'importance des quantités produites et consommées au Sénégal. Il s'agit de la salade (*Lactuca sativa L.*) qui est produite par la majorité des maraîchers de Cambérène (96%) [214], de Malika et de Thiaroye et dont l'essentiel de la production est destiné à l'approvisionnement de la région de Dakar, de la tomate (*Lycopersicon esculentum L.*) et du chou (*Brassica oleracea L.*) dont les quantités produites au niveau national ont atteint respectivement 156 227 et 50 000 tonnes en 2009 [215].

Les prélèvements ont été réalisés au même moment que ceux des échantillons d'eau et de sol, ce sur l'ensemble des quatre campagnes. Le plan d'échantillonnage a consisté à délimiter une parcelle de 10 x 10 m² au milieu du champ et à procéder aux prélèvements de trois échantillons primaires suivant les diagonales. Ces derniers sont découpés grossièrement (sauf pour les échantillons de tomate) et mélangés sur place pour obtenir l'échantillon vrac à partir duquel un échantillon final de 200 g est prélevé et emballé du papier aluminium puis introduit dans un sachet en plastique. Après codification, l'échantillon est acheminé au laboratoire dans une glacière où la conservation a été faite au congélateur.

Une fiche d'échantillonnage comportant l'ensemble des informations relatives aux conditions de collecte et aux collecteurs a été jointe à l'échantillon final.

4. Solvants, substances de référence et solutions standards

4.1. Solvants et substances de référence

Les solvants utilisés (acétone, hexane, dichlorométhane, acétonitrile) sont de qualité pour l'analyse de résidus de pesticides (Pestipur[®], pureté= 99,9 %). Les pesticides utilisés comme substances de référence pour la préparation de gamme d'étalonnage et d'échantillons

de sol dopés avaient un degré de pureté compris entre 97,4 et 99,9%. Solvants et substances de référence ont été fournis par Sigma-Aldrich (Saint Quentin Fallavier, France).

Les cartouches Whatman[®] (22 mm x 80 mm) et les papiers filtres Whatman[®] de porosité 0,45 µm utilisés respectivement pour l'extraction au soxhlet et la filtration des solutions ont été achetées auprès d'Interchim (Montluçon, France).

Les kits SupelTM 55227-U contenant un mélange de sels et SupelTM 55233-U contenant des un mélange d'adsorbants ayant servi pour la méthode QuEChERS ont été achetés chez Supelco (Saint Quentin Fallavier, France).

4.2. Solutions standard de pesticides

Des solutions mères de pesticides à 1000 ppm sont préparées individuellement en dissolvant 10 mg exactement pesés de chaque substance de référence dans une fiole de 10 ml avec de l'hexane ou du méthanol. Ces solutions ont servi à la préparation de solutions mère mixtes à 1000 ppb dans l'hexane et à 50 ppm dans le méthanol pour chaque molécule en introduisant le volume correspondant de solution mère individuelle dans une fiole appropriée et en complétant au trait de jauge. Toutes les solutions ont été portées aux ultrasons pendant 10 min pour permettre une dissolution complète ainsi qu'une bonne homogénéisation. Des dilutions en gamme ont permis de constituer les solutions filles nécessaires à la réalisation de la gamme d'étalonnage et à la préparation d'échantillons dopés.

5. Instrumentation analytique

Les pesticides recherchés ont été répartis en deux groupes d'analyses en fonction de leurs propriétés chimiques (thermostabilité, polarité) et de leur sensibilité pour une technique chromatographique donnée.

Ainsi la CLHP/DAD a été utilisée pour l'analyse du méthomyl, du diméthoate et du carbofuran et la CPG/SM pour les 18 autres molécules.

5.1. Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG/SM)

En CPG, l'appareillage utilisé est un chromatographe Varian[®] 431-GC (Agilent Technologies, Les Ulis, France) équipé d'un passeur automatique d'échantillons (Varian[®] CP-8410) couplé à un spectromètre de masse Varian[®] 210-MS fonctionnant avec un analyseur à

piégeage de charge (trappe d'ions). L'ensemble est piloté par un ordinateur équipé du logiciel Varianworkstation[®] permettant l'acquisition et l'exploitation des données.

Une colonne capillaire de marque Zebron[®] ZB-5MS (5% de diphényle, 95% diméthylpolysiloxane), de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre intérieur et 0,25 μm d'épaisseur de film provenant de chez Phenomenex (Le Pecq, France) équipe le chromatographe. L'hélium à 99,9% de pureté (Messer, Puteaux, France) est utilisé comme gaz vecteur avec un débit de 1 mL/min.

L'injection se fait en mode splitless pendant 30 secondes avec une température d'injecteur de 280°C. Ce mode est choisi pour l'analyse de composés faiblement concentrés, voire à l'état de traces. En effet, en mode splitless la fuite est d'abord fermée ce qui permet le transfert de l'intégralité des composés en tête de colonne, puis réouverture afin de purger les vapeurs restantes par la fuite. Un volume d'échantillon de 2 μL est injecté à l'aide du passeur automatique permettant d'obtenir une bonne reproductibilité de l'injection. Le programme de température appliqué à la colonne est la suivante : la température de départ est de 70°C puis monte jusqu'à 175°C avec un pas de 10°C/min, puis à 225°C avec un pas de 5°C/min et enfin à 310°C à raison de 10°C/min. La température finale de 310°C est maintenue pendant 6 min 50 sec. La durée de l'analyse est ainsi de 35 min.

Le spectromètre de masse est utilisé en mode impact électronique (EI) où l'ionisation est provoquée par des collisions avec des électrons à 70 eV; l'intensité du filament était de 80 μA . Avant chaque utilisation, le spectromètre est calibré automatiquement (réglage en mode Autotune). La ligne de transfert et la chambre d'ionisation sont maintenues à 300°C et la fenêtre de balayage de masse (m/z) était comprise entre 40 à 600.

L'identification des pesticides a été faite par comparaison des temps de rétention obtenus en analysant une solution standard mixte de travail à 500 ppb et en interrogeant la bibliothèque de spectres de masse (NIST) du logiciel. La figure 4-1 montre l'ordre d'apparition des différents composés sur le chromatogramme.

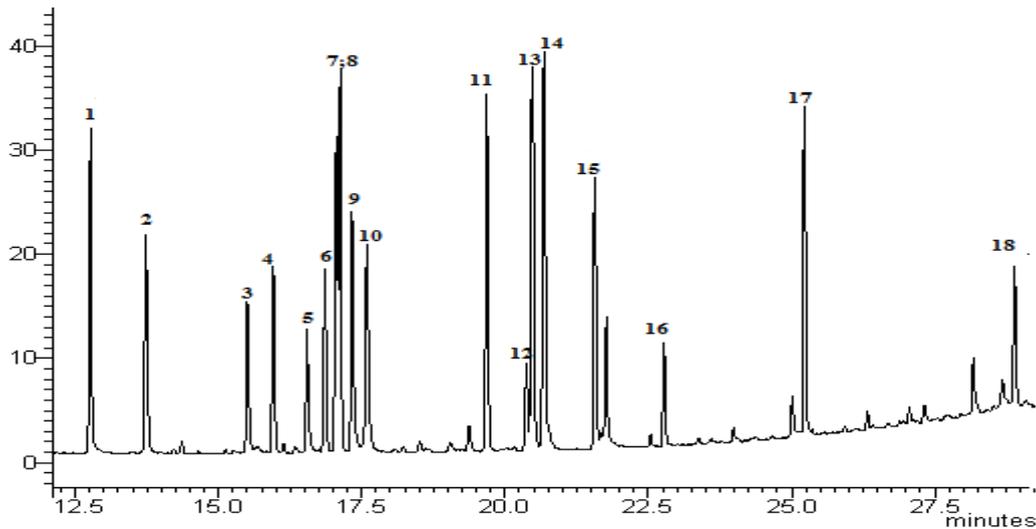


Figure 4-1. Chromatogramme CPG-SM-TIC d'une solution standard à 100 µg/L ((1) α -HCH, (2) γ -HCH, (3) chlorpyrifos méthyle, (4) heptachlor, (5) fénitrothion, (6) malathion, (7) chlorpyrifos, (8) aldrin, (9) parathion, (10) dicofol, (11) α endosulfan, (12) profénofos, (13) p,p'-DDE, (14) p,p'-DDD, (15) β endosulfan, (16) p,p'-DDT, (17) λ cyhalothrine et (18) deltaméthrine.

Les analyses ont été réalisées en mode SIM (Selected Ion Monitoring) qui apporte une sensibilité plus importante que le mode balayage de l'ensemble des masses (Full scan mode) et repose sur la sélection d'ions spécifiques pour chaque composé faite sur la base d'injection de solution standard individuelle. En SIM, les composés interférents sont éliminés et le bruit de fond diminué. La figure 4-2 représente des chromatogrammes d'un même échantillon de sol obtenus en mode full scan et SIM.

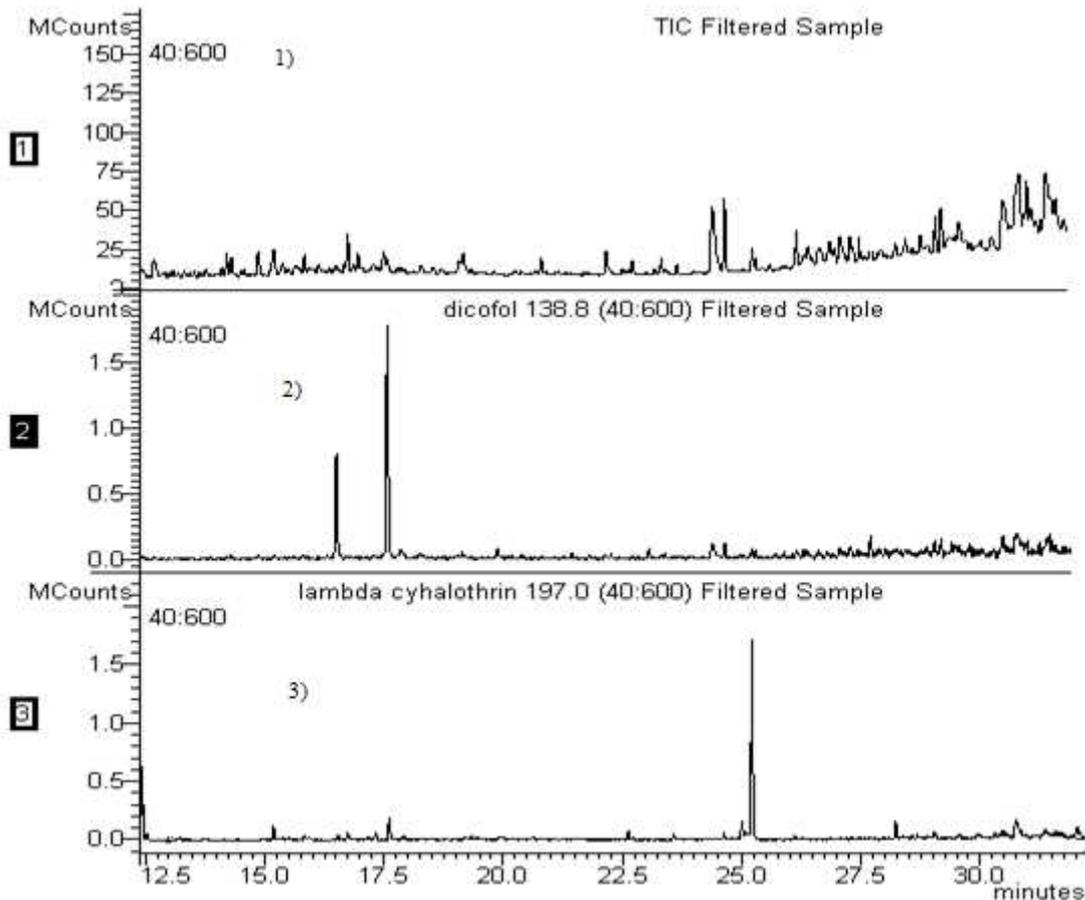


Figure 4-2. Chromatogrammes d'un même échantillon. 1) en mode full scan, 2) en mode SIM avec l'ion 138,8 spécifique du dicofol et 3) en mode SIM avec l'ion 197 spécifique de la λ cyhalothrine.

La méthode d'étalonnage externe utilisant une gamme de dilution préparée à partir d'une solution standard mixte à 1000 ppb a permis de faire la quantification des pesticides. L'utilisation directe de la solution standard de pesticides a été rendue possible par le fait que l'analyse d'extraits d'échantillons à blanc dopés aux mêmes concentrations que celles de la gamme de dilution n'avait pas révélé d'effets matrice significatifs.

Les temps de rétention des différentes molécules ainsi que les ions spécifiques utilisés pour leur quantification et leur identification sont donnés dans le tableau 4-5.

Tableau 4-5. Temps de rétention et ions de quantification et d'identification des molécules en analyse par CPG/SM.

Pesticide	Temps de rétention	Ions de quantification	Ions d'identification
lindane	12,81	180,9	180,9; 182,8; 218,8; 216,7
α lindane	13,78	183	183; 181,1; 218,8; 216
chlorpyrifos méthyle	15,57	285,9	285,9; 287,9; 124,8; 46,9
heptachlor	16,04	271,9	271,9; 100; 273,8; 269,8
fénitrothion	16,6	260	260; 124,8; 109,8; 276,8
malathion	16,93	126,8	126,8; 172,8; 124,8; 98,9
chlorpyrifos	17,12	313,8	313,8; 258; 197; 96,8
aldrin	17,2	66	66; 65; 91; 292,9
parathion	17,4	109	109; 290,8; 96,8; 138,8
dicofol	17,64	138,8	138,8; 110,8; 74,9; 249,8
α endosulfan	19,76	266,8	266,8; 194,9; 240,8; 242,8
profénofos	20,43	336,9	336,9; 338,8; 96,9; 268,9
DDE	20,54	317,8	317,8; 246; 316; 248
DDD	20,74	235	235; 237; 165; 200
β endosulfan	21,63	194,9	194,9; 230,9; 159
DDT	22,83	235	235; 237; 165; 200
λ cyhalothrine	25,28	197	197; 181; 141; 161
deltaméthrine	28,96	252,9	252,9; 172; 251,1; 179

Les ions de quantification et d'identification ont été choisis sur la base de leur abondance relative (spectres de masse en annexe 4) obtenue après injection de solution standard individuelle du pesticide correspondant dans les conditions opératoires définies.

5.2. Chromatographie liquide haute performance couplée à un détecteur UV à barrette de diode (CLHP/DAD)

Un chromatographe liquide haute performance Jasco (Jasco, Bouguenais, France) a été utilisé. Il est muni d'une pompe (PU 2080 Plus) et couplé à un système de détection à absorption UV (MD 2015 Plus) à barrette de diodes (UV-DAD). L'ensemble est piloté par un ordinateur muni du logiciel d'exploitation et d'acquisition des données Ezchrom Elite[®]. Le système d'introduction des échantillons est constitué par une boucle rhéodyne[®] de 20 μ L qui est rempli avec l'échantillon à l'aide d'une seringue. Une colonne de type Kromasil 100 C18 (25 x 0,46 cm, 5 μ m, Tecknokroma, Barcelone, Espagne) permet la séparation des molécules et l'élution en mode isocratique a été faite par un mélange binaire composé de méthanol et

d'eau à 60 et 40% respectivement avec un débit de 1 mL/min. Dans ces conditions, la durée de l'analyse est de 15 min. Les composés ont été identifiés selon leur temps de rétention et leur spectre UV obtenus grâce à l'analyse de solutions individuelles et mixtes préparées avec des substances de référence de pureté satisfaisante. L'ordre d'apparition et les spectres UV des différentes molécules sont présentés dans la figure 4-3.

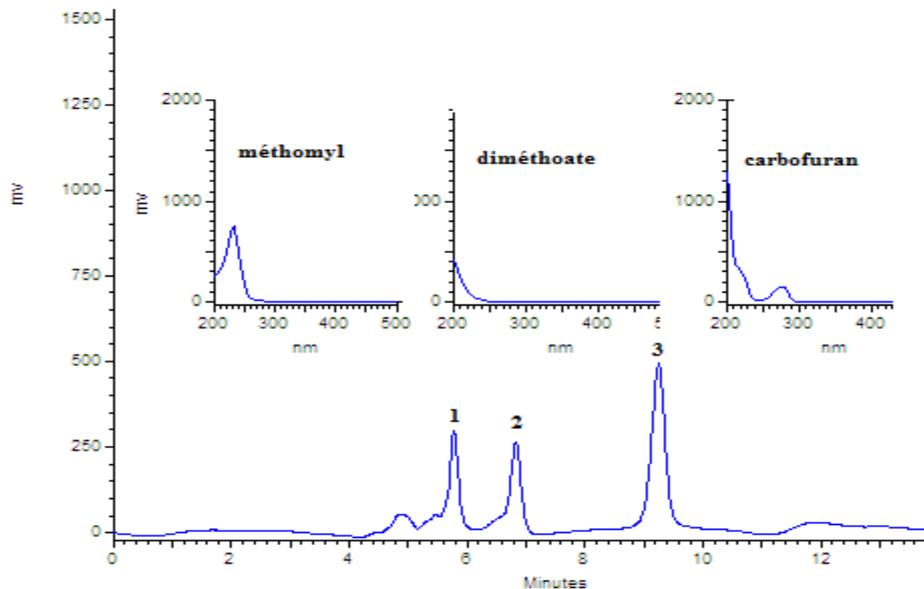


Figure 4-3. Chromatogramme d'une solution standard mixte à 100 ppb et spectres UV correspondant aux molécules recherchées.

La réalisation d'une gamme d'étalonnage préparée à partir d'une solution standard mixte à 25 ppm a permis de déterminer la quantité de composés présents dans les différentes matrices.

6. Méthodes d'analyses

6.1. Analyses des résidus de pesticide dans l'eau

6.1.1. Choix du protocole d'extraction

Dans le premier sous-chapitre nous avons déjà donné les raisons qui ont fondé notre choix de l'extraction liquide-liquide comme méthode pour isoler les résidus de pesticides présents dans les échantillons d'eau. Il restait maintenant à déterminer le protocole

d'extraction à suivre qui détaille les différents paramètres de l'extraction. Différents protocoles sont proposés dans la littérature (Tableau 4-6). En pratique, nous avons choisi le protocole décrit par Tahboub et *al.* [167] qui a été légèrement modifié. Contrairement aux autres protocoles qui ne s'adressent qu'à un groupe chimique donné, il a été établi pour des analyses multi-résidus.

Tableau 4-6. Synthèse bibliographique non exhaustive de travaux mettant en œuvre l'extraction liquide-liquide avec les conditions opératoires et les performances obtenues.

Analytes	Solvant d'extraction	Volume d'échantillon	Taux de recouvrement (%)	LOD ($\mu\text{g/L}$)	Réf
Organochlorés	Dichlorométhane	1000 mL	75-125	0,001-0,005	[193]
Multiclasses	Dichlorométhane	1000 mL	62,50-125	0,008-0,040	[158]
Multiclasses	Dichlorométhane /Ether de pétrole (30 :70)	500 mL	84-102	0,005-0,05	[167]
Organochlorés	Dichlorométhane /Hexane	1000 mL	81-120	0,01-0,07	[216]
Organochlorés	Dichlorométhane/Hexane	500 mL	-	-	[173]
Organochlorés	Dichlorométhane	1000 mL	-	-	[41]
Multiclasses	Ether/Hexane	200 mL	-	1-5	[217]
Organophosphorés	Dichlorométhane	1000 mL	35-143	-	[218]
Organophosphorés	Dichlorométhane	1000 mL	40-110	0,005-0,100	[219]
Organophosphorés	Dichlorométhane	1000 mL	75-98%	0,0024-0,029	[175]
Multiclasses	Dichlorométhane/Hexane	1000 mL	>80%	-	[40]

6.1.2. Description du protocole de la LLE

Il consiste à transférer 500 mL d'échantillon dans une ampoule à décanter de 1L dans laquelle on ajoute 60 mL de solvant extractif constitué d'un mélange hexane/dichlorométhane (70/30, v/v). Le tout est agité vigoureusement pendant 4 min en chassant périodiquement l'air et on laisse décanter pendant 10 min au bout desquelles la phase organique est collectée dans un ballon de 250 mL sur lequel est déposé un entonnoir contenant du sulfate de sodium anhydre sur du papier filtre en cellulose Whatman[®]. L'opération est répétée 2 fois avec 40 mL de solvant organique et les extraits recueillis dans le même ballon que précédemment. L'extrait combiné total obtenu est alors concentré au rotavapor entre 35 et 40°C jusqu'à un volume de 2-3 mL. L'extrait concentré est transféré dans un pilulier avec 3 mL de rinçage du

ballon et concentré à sec sous un courant d'azote pur (99,9%). Le résidu sec est repris avec 1 mL d'hexane ou de méthanol et peut être analysé directement par CPG/SM et CLHP/DAD.

6.1.3. Validation de la méthode analytique

La validation d'une méthode analytique a pour but de démontrer son aptitude à produire des résultats répondants aux caractéristiques de justesse et de précision requises. Cette validation a porté sur un certain nombre de paramètres tels que la justesse ou exactitude, la répétabilité, la linéarité et les limites de détection et de quantification et a été réalisée avec des échantillons artificiels.

6.1.3.1. Préparation des échantillons d'eau dopée

De l'eau prélevée au niveau d'un puits situé dans une zone d'habitation en périphérie du site de Malika a été utilisée pour la préparation d'échantillons artificiels nécessaires à la validation de la méthode. Un échantillon de 500 mL de cette eau a été analysé selon le protocole décrit ci-dessus. L'analyse n'a révélé aucune trace de pesticides détectable comme le montre la figure 4-4 ci-dessous.

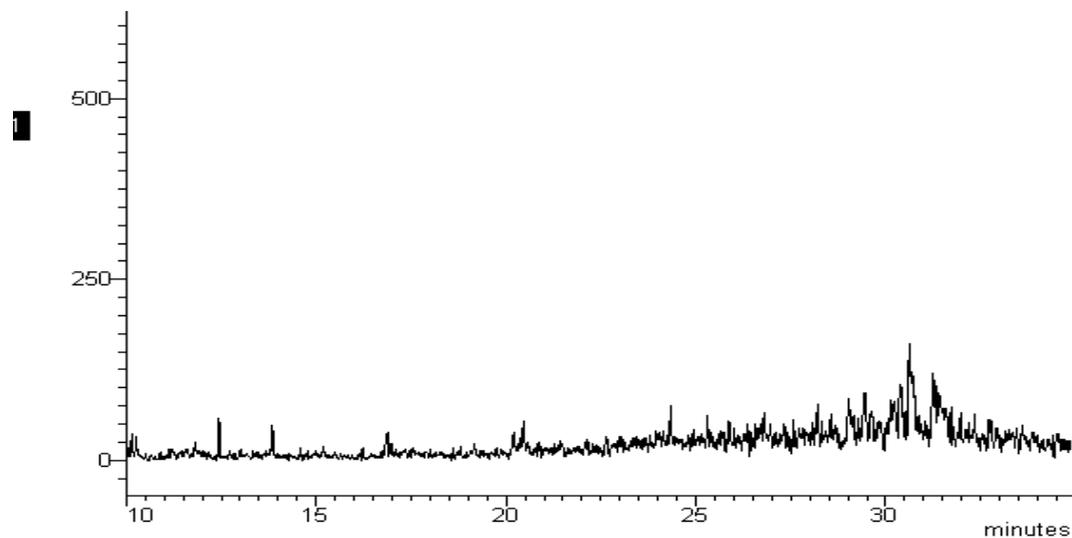


Figure 4-4. Chromatogramme CPG-SM-TIC d'un échantillon d'eau prélevé dans un puits témoin du site de Malika.

Des échantillons d'eau dopée à différentes concentrations ont été préparés en additionnant le volume de solution standard mixte à 1 ou 50 ppm nécessaire pour obtenir la concentration souhaitée. Nous avons préféré doper avec ces solutions concentrées pour minimiser le pourcentage de solvant organique dans l'échantillon et ainsi permettre une bonne

diffusion des molécules dans la solution. Les échantillons d'eau dopée sont conservés au réfrigérateur pendant 24h avant traitement.

6.1.3.2. Etude de la justesse (exactitude) et de la répétabilité

Elle a été réalisée sur deux séries de cinq échantillons dopés à 1 et 10 ppb pour la CPG/SM et une série d'échantillons dopée à 12,5 ppb pour la CLHP/DAD. Ces échantillons ont été extraits selon le protocole décrit ci-dessus et analysés. Les taux de recouvrement ont été déterminés pour chaque molécule en appliquant la formule suivante:

$$\text{Tr} = (\text{quantité trouvée} / \text{quantité introduite}) \times 100 \quad (4-1)$$

L'évaluation de la répétabilité de la méthode a été faite en même temps que celle de la justesse et correspond aux coefficients de variation (CV%) des taux de recouvrement des séries de cinq échantillons.

Les taux de recouvrement obtenus et les coefficients de variation correspondant sont reportés dans le tableau 4-7.

En CPG/SM, les taux de recouvrement obtenus se situent globalement dans l'intervalle 70-120% avec des coefficients de variation inférieurs à 20% qui correspondent aux normes fixées par la Commission Européenne [220]. Seul le profénofos a enregistré un taux de recouvrement de 65% à 1 ppb. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par d'autres auteurs. Sankararamakrishnan et *al.* avaient retrouvé des taux de recouvrement compris entre 62,5 et 125% [158]; de même ceux rapportés par Tahboub et *al.* étaient compris entre 84-102% [167].

Les taux de recouvrement par CLHP/DAD respectent les standards définis par la Commission Européenne qui sont les mêmes qu'en CPG/SM sauf pour le diméthoate pour lequel un taux de 55% a été obtenu. Cette molécule possède un coefficient de partage octanol/eau faible ($k_{ow} = 0,78$) donc un caractère assez hydrophile qui ne favorise pas son extraction à partir des milieux aqueux. Les taux de recouvrement obtenus sont inférieurs à ceux rencontrés dans la littérature. Par exemple, Lopez-Blanco et *al.* ont rapporté des taux de recouvrement compris entre 90 et 100% après extraction du carbofuran par méthode SPE/SPME et analyse par CLHP-DAD [221]. De même, Liu et Lee ont obtenu des taux de recouvrement variant entre 85 et 107% après extraction de 12 pesticides organophosphorés

par méthode SPE et analyse par CLHP-UV [222]. Ces différences sont essentiellement expliquées par les techniques d'extraction mises en œuvre.

Tableau 4-7. Taux de recouvrement et coefficients de variation des différentes matières actives analysées par CPG/SM et CLHP/DAD (n = 5).

Matière active	Taux de recouvrement (%)			CV (%)		
	1 ppb *	10 ppb *	12,5 ppb **	1 ppb *	10 ppb *	12,5 ppb **
α lindane	100,8	94,8	-	8,7	4,9	-
lindane	96,2	96,0	-	5,8	10,5	-
chlorpyrifos méthyle	79,8	89,6	-	6,7	5,5	-
heptachlor	71,2	84,6	-	6,3	5,5	-
fénitrothion	75,6	80,4	-	9,5	4,8	-
malathion	93,2	95,8	-	3,7	8,8	-
chlorpyrifos	83,2	80,6	-	5,3	13,0	-
aldrin	70,8	87,6	-	5,2	9,2	-
parathion	95,0	77,8	-	5,6	12,1	-
dicofol	71,6	86,6	-	4,7	7,0	-
α endosulfan	74,8	88,2	-	11,4	8,7	-
profénofos	65,4	70,6	-	9,6	10,8	-
DDE	71,2	84,8	-	3,6	4,7	-
DDD	73,4	79,0	-	6,4	8,8	-
β endosulfan	73,6	84,0	-	8,0	10,4	-
DDT	69,8	74,2	-	6,0	8,2	-
λ cyhalothrine	89,8	75,8	-	4,7	10,7	-
deltaméthrine	81,6	74,8	-	9,2	8,0	-
méthomyl	-	-	69,72	-	-	6,3
diméthoate	-	-	54,81	-	-	11,4
carbofuran	-	-	71,68	-	-	7,2

*CPG/SM

**CLHP/DAD

6.1.3.3. Etude du domaine de linéarité

La linéarité d'une méthode est sa capacité à l'intérieur d'un certain intervalle, à fournir une valeur d'information ou des résultats proportionnels à la quantité d'analyte à doser dans le matériau d'essai. Elle doit être validée sur la base d'au moins cinq solutions à différentes concentrations couvrant l'intervalle de mesure de la méthode analytique proposée. Selon les recommandations de l'ICH, la linéarité peut être démontrée en utilisant directement une gamme de dilution d'une solution standard de la molécule et/ou des échantillons dopés avec

cette substance. La dernière approche est la plus appropriée car tenant compte des effets de matrices et des interférences et a été adoptée pour notre étude.

Ainsi, 3 séries de cinq échantillons dopés entre 0,015 et 7,5 ppb pour la CPG/SM et 0,1 et 50 ppb pour la CLHP/DAD ont été préparées et extraites selon le protocole décrit ci-dessus. Les données de linéarité exprimées en termes de coefficient de corrélation (r^2), d'équation de régression, et d'intervalle de linéarité sont présentées dans le tableau 4-8.

Tableau 4-8. Coefficients de corrélation, équations de droite et intervalles de linéarité des molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.

Matière active	Coefficient de corrélation	Equation de droite	Intervalle de linéarité (ppb)
α lindane*	0,999	$y = 8,768.10^2 x$	0,015-1,000
lindane*	0,999	$y = 5,690. 10^2x$	0,015-1,000
chlorpyrifos méthyle*	0,996	$y = 3,624. 10^2x$	0,030-2,000
heptachlor*	0,996	$y = 4,446. 10^2x$	0,030-2,000
fénitrothion*	0,998	$y = 0,988. 10^2x$	0,075-5,000
malathion*	0,983	$y = 2,344. 10^2x$	0,030-2,000
chlorpyrifos*	0,998	$y = 5,173. 10^2x$	0,030-2,000
aldrin*	0,996	$y = 7,323. 10^2x$	0,015-1,000
parathion*	0,996	$y = 2,086. 10^2x$	0,075-5,000
dicofol*	0,995	$y = 8,472. 10^2x$	0,075-5,000
α endosulfan*	0,995	$y = 2,584. 10^2x$	0,030-2,000
profénofos*	0,986	$y = 0,468. 10^2x$	0,100-7,500
DDE*	0,998	$y = 2,087. 10^3x$	0,015-1,000
DDD*	0,997	$y = 2,664. 10^3x$	0,015-1,000
β endosulfan*	0,998	$y = 2,409. 10^2x$	0,030-2,000
DDT*	0,991	$y = 5,645. 10^2x$	0,075-5,000
λ cyhalothrine*	0,997	$y = 8,042. 10^1x$	0,030-2,000
deltaméthrine*	0,991	$y = 2,623. 10^2x$	0,075-5,000
méthomyl**	0,982	$y = 5,886. 10^4x$	0,1-50
diméthoate**	0,964	$y = 1,329. 10^4x$	0,3-50
carbofuran**	0,998	$y = 1,271. 10^4x$	0,1-50

*CPG/SM

**HPLC/DAD

Les coefficients de corrélation obtenus par CPG/SM sont compris entre 0,983 et 0,999. Ainsi, une bonne linéarité de la méthode a été obtenue pour toutes les matières actives dans les intervalles de mesure définis.

Pour la CLHP/DAD, une bonne corrélation a été obtenue pour l'ensemble des trois molécules analysées par cette méthode avec des coefficients variant entre 0,964 et 0,998 respectivement.

6.1.3.4. Détermination des limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ)

Une approche en deux étapes telle que décrite par l'USEPA [223] a été adoptée pour la détermination de ces deux paramètres et permet de prendre en considération différents facteurs qui affectent le signal analytique tels que la sensibilité, les effets de matrice et interférences et est facile à mettre en œuvre. En effet, chaque instrument est limité par la quantité d'analyte qui peut être détectée. En plus, les matrices complexes et les composés interférents ne peuvent pas être totalement éliminés, ainsi leurs effets doivent être pris en considération durant la détermination de la limite de détection d'un analyte inclus dans une matrice. Ainsi, la limite de détection de la plupart des méthodes analytiques modernes peut être divisée en deux composantes, la limite de détection instrumentale (LODI) et la limite de détection méthodologique (LODM). Toutes ces considérations sont valables pour la limite de quantification.

L'approche ainsi décrite se fait en deux étapes :

- **Etape 1 : Détermination de la LOD et de la LOQ instrumentales**

Les limites de détection et de quantification instrumentales sont déterminées en diluant les solutions étalons jusqu'à ce que le pic obtenu ait un rapport signal-sur-bruit (S/N) proche de 3 pour la LODI et de 10 pour la LOQI.

- **Etape 2 : Détermination de la LODM et de la LOQM par la méthode $t_{99(n-1)}$**

Les limites de détection et de quantification méthodologiques ont été déterminées en préparant sept échantillons dopés à 0,01 ppb pour la CPG/SM et à 0,1 ppb pour la CLHP/DAD correspondant aux limites de quantification estimées à partir des valeurs de la LOQI. Les échantillons sont ensuite extraits selon le protocole décrit ci-dessus et les quantités de chaque analyte mesurées. Les limites de détection et de quantification méthodologiques sont données par la formule suivante:

$$\begin{aligned} \text{LODM} &= t_{99(n-1)} \cdot \text{SD} \\ \text{LOQM} &= 3 \cdot \text{LOD} \end{aligned} \quad (4-2)$$

Où SD = écart-type des mesures des sept échantillons d'eau dopée et $t_{99(n-1)}$ est donnée par le test statistique t unilatéral pour n-1 observations à 99% de niveau de confiance. Le $t_{99(n-1)}$ pour 7 mesures (6 degrés de liberté) est 3,143.

Les résultats des limites de détection et de quantification trouvés sont reportés dans le tableau 4-9.

Tableau 4-9. Limites de détection et de quantification instrumentales et méthodologiques (ppb) des molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.

Matière active	LODI	LODM	LOQI	LOQM
α lindane*	2,5	0,005	10	0,014
lindane*	2,5	0,005	10	0,014
chlorpyrifos méthyle*	3	0,01	20	0,029
heptachlor*	3	0,01	10	0,03
fénitrothion*	25	0,025	70	0,075
malathion*	5	0,007	20	0,021
chlorpyrifos*	5	0,008	20	0,023
aldrin*	3	0,005	10	0,015
parathion*	15	0,021	50	0,062
dicofol*	10	0,014	30	0,043
α endosulfan*	5	0,007	15	0,021
profénofos*	25	0,03	70	0,089
p,p'-DDE*	3	0,004	10	0,013
p,p'-DDD*	3	0,005	10	0,014
β endosulfan*	5	0,008	15	0,023
p,p'-DDT*	15	0,02	50	0,06
λ cyhalothrine*	5	0,009	20	0,028
deltaméthrine*	10	0,017	35	0,051
méthomyl**	35	0,08	45	0,1
diméthoate**	45	0,1	125	0,28
carbofuran**	25	0,06	40	0,09

*CPG/SM

**CLHP/DAD

Les limites de détection des molécules analysées par CPG/SM varient entre 0,004 et 0,030 ppb. Elles sont similaires à celles rapportées par Sankararamkrishnan et al. et Tse et al. [158, 175], mais meilleures que celles retrouvées par Hernandez-Romero et al. utilisant la même technique [217].

Pour les molécules analysées par CLHP/DAD, les limites de détection méthodologiques sont comprises entre 0,08 et 0,1 ppb et sont similaires à celles obtenues par Lopez-Blanco et al. qui avaient trouvé une LODM de 0,06 ppb pour le carbofuran [221]. Elles sont également similaires à celles rapportées par Liu et Lee qui étaient comprises entre 0,15 et 0,8 ppb [222].

6.2. Analyse des résidus de pesticides dans le sol

6.2.1. Prétraitement

L'échantillon de sol conservé au réfrigérateur à 4°C est séché à la température ambiante durant 24 h. Ensuite le sol est finement broyé à l'aide d'un mortier et d'un pilon.

6.2.2. Choix du protocole d'extraction

Après avoir opté pour la méthode d'extraction au soxhlet (voir sous-chapitre 1), il restait maintenant à définir le protocole à suivre. Il faut dire que cette méthode a été mise en œuvre dans de nombreux travaux sous différents protocoles (Tableau 4-10). Dans le cadre de cette étude, nous avons adopté le protocole mis au point par Doong et Liao pour l'extraction des pesticides organochlorés dans le sol [224]. Son domaine d'application a été étendu aux organophosphorés, aux carbamates et aux pyréthriinoïdes. Cette extension a rendu nécessaire sa validation à travers la détermination de certains paramètres tels que le taux de recouvrement, les limites de détection et de quantification, la justesse et la précision et la linéarité.

Tableau 4-10. Synthèse bibliographique non exhaustive de travaux exploitant la technique du soxhlet avec les conditions opératoires et les performances obtenues.

Analytes	Solvant d'extraction	Durée d'extraction (h)	Taux de recouvrement (%)	LOD (µg/kg)	Réf
Organochlorés	Dichlorométhane	10	86,93-112,86	0,056-2,003	[48]
Organochlorés	Hexane/acétone (1 :1)	15	86,79-110,12	0,17-1,67	[191]
Organochlorés	Hexane/acétone (1 :1)	16	80,7-96,1	0,02-0,005	[225]
Multiclasses	Hexane/acétone (3 :2)	8	93,18-97,09	0,004-0,012	[176]
Organochlorés	Hexane/acétone (1 :1)	3	75-125	0,01-0,1	[193]
Organochlorés	Ether pétrole/hexane (1 :1)	4	70-75	1,6-3,4	[226]
Multiclasses	Dichlorométhane	22	-	-	[227]
Multiclasses	Hexane/acétone (1 :1)	24	27-161	-	[228]
Organochlorés	Hexane/acétone (1 :1)	24	-	1,03-5,91	[224]
Organochlorés	Hexane	24	69,5-129,4	0,05-0,35	[195]

6.2.3. Description du protocole d'extraction

10 g de sol finement broyés sont introduits dans une cartouche d'extraction Whatman[®] (22 mm x 80 mm, Sigma-Aldrich, France). Le tout est introduit dans le soxhlet et extrait par 150 ml d'un mélange hexane/acétone (1 :1, v/v) durant 15h. L'extrait obtenu est ensuite concentré d'abord au rotavapor jusqu'à 2-3 mL entre 35 et 40°C puis à sec sous un faible courant d'azote pur à 99,9%. Le résidu sec est repris par 1 mL d'hexane ou de méthanol respectivement pour la chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie liquide haute performance.

6.2.4. Validation de la méthode d'analyse des résidus de pesticide dans le sol

6.2.4.1. Préparation des échantillons de sol dopé

Le sol utilisé pour la préparation d'échantillons artificiels a été prélevé dans une parcelle située aux abords des périmètres cultivés du site de Niaga mais faisant de l'arboriculture sans utilisation de produits phytosanitaires. Ce sol est supposé avoir la même composition pédologique que les parcelles cultivées. Une extraction de cette terre témoin non dopée a été réalisée au laboratoire dans les mêmes conditions que pour les échantillons réels. L'analyse n'a révélé la présence d'aucun des pesticides ciblés par notre recherche (Figure 4-5). Des échantillons de sol dopés à différentes concentrations en pesticides ont été préparés en ajoutant un volume correspondant de solution standard mixte de pesticides (1 ou 50 ppm) à 10 g de sol séché et broyé contenu dans un tube en polypropylène de 50 ml. Ensuite, 10 mL d'acétone ont été ajoutés et la suspension a été agitée pendant 5 min pour assurer une bonne homogénéisation. Le solvant est évaporé à température ambiante et l'échantillon est analysé au bout de 72 h pour permettre une bonne adhésion des molécules de pesticides. Ces échantillons de sol dopés ont été extraits selon le protocole décrit ci-dessus.

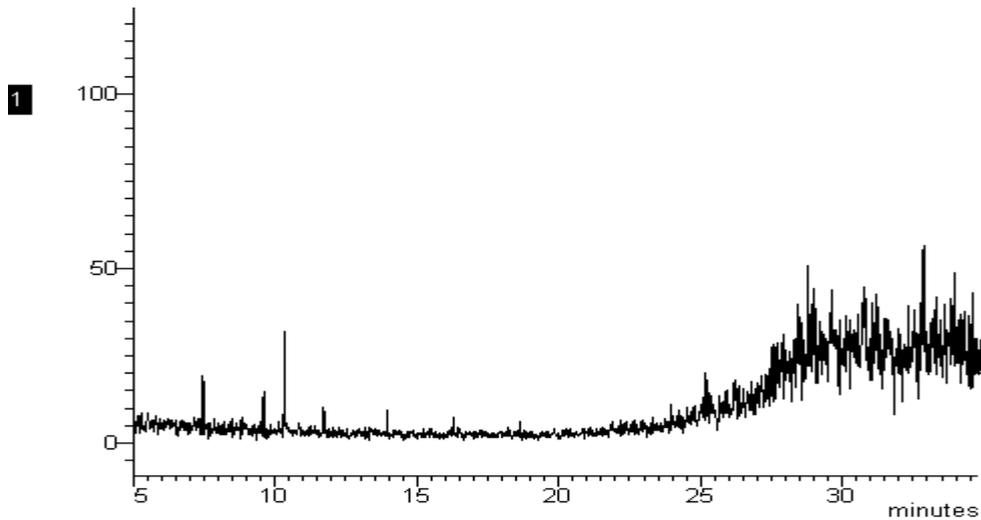


Figure 4-5. Chromatogramme CPG-SM-TIC d'un échantillon du sol prélevé dans une parcelle témoin du site de Niaga.

6.2.4.2. Etude de la justesse (exactitude) et de la répétabilité

Elle a été réalisée sur deux séries de cinq échantillons dopés à 50 et 200 ppb pour la CPG/SM et une série de cinq échantillons de sol à 200 ppb pour la CLHP/DAD. Les échantillons de sol ainsi préparés ont été extraits selon le protocole décrits ci-dessus et analysés. Les taux de recouvrement ont été déterminés pour chaque molécule en appliquant la formule suivante:

$$\text{Tr} = (\text{quantité trouvée} / \text{quantité introduite}) \times 100 \quad (4-3)$$

La répétabilité de la méthode est donnée par les coefficients de variation (CV%) des taux de recouvrement des trois séries de cinq échantillons.

Les taux de recouvrement obtenus et les coefficients de variation correspondants sont reportés dans le tableau 4-11.

Tableau 4-11. Taux de recouvrement et coefficients de variation des molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD (n = 5).

Matière active	Taux de recouvrement (%)		CV(%)	
	50 ppb	200 ppb	50 ppb	200 ppb
α lindane*	78,4	81,4	9,2	10,8
lindane*	80,3	92,8	5,2	11,8
chlorpyrifos méthyle*	77,4	92,2	7,8	4,5
heptachlor*	87,2	91,6	4,5	5,2
fénitrothion*	89,4	80,6	6,7	11
malathion*	82,8	88,4	2,5	9,1
chlorpyrifos*	76,9	91,2	6,1	6,4
aldrin*	72	74	5,9	8,1
parathion*	85,5	75	9	10,1
dicofol*	73,2	81,6	6,4	7,4
α endosulfan*	81,9	81	7,2	11,9
profénofos*	67,2	68,8	8,2	9,2
p,p'-DDE*	74	78	6,8	6
p,p'-DDD*	70,5	81,2	8,8	9,1
β endosulfan*	82	76,4	4,5	11,4
p,p'-DDT*	88,6	74,6	0,9	6,2
λ cyhalothrine*	87	72,6	2,9	8,2
deltaméthrine*	81,4	76	8,2	3,2
méthomyl**	-	70	-	10,3
diméthoate**	-	63,5	-	8,3
carbofuran**	-	76,3	-	15,1

*CPG/SM

**CLHP/DAD

En CPG/SM, les taux recouvrement et les coefficients de variation trouvés sont conformes aux normes fixées par la Commission Européenne qui sont les mêmes que pour l'analyse des résidus de pesticide dans l'eau. Des taux de recouvrement un peu plus élevés variant entre 93 et 97% ont été obtenus par El-Saeid et *al.* utilisant la même méthode [176]. Les résultats obtenus sont, cependant, meilleurs que ceux de Villaverde et *al.* qui étaient compris entre 27 et 161% [228].

Les molécules analysées par CLHP/DAD ont enregistré des taux de recouvrement compris entre 63,5 et 76% avec des coefficients de variation variant entre 8,3 et 15%. Les résultats ainsi obtenus respectent les standards fixés sauf pour le diméthoate dont le taux de recouvrement était inférieur à 70%.

6.2.4.3. Etude du domaine de linéarité

Trois séries de cinq échantillons dopés à des concentrations comprises entre 1 et 500 ppb pour la CPG/SM et 5 et 500 ppb pour la CLHP/DAD ont été préparés. Ces échantillons ont été extraits selon le protocole décrit ci-dessus et analysés. Les données de linéarité exprimées en termes de coefficient de corrélation (r^2), d'équation de régression, et d'intervalle de linéarité sont présentées dans le tableau 4-12.

Tableau 4-12. Coefficients de corrélation, équations de droite et intervalles de linéarité des différentes molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.

Matière active	Coefficient de corrélation	Equation de droite	Intervalle de linéarité (ppb)
α lindane *	0,998	$y = 8,642. 10^3x$	1-100
lindane *	0,998	$y = 6,223. 10^3x$	1-100
chlorpyrifos méthyle *	0,997	$y = 7,041. 10^3x$	1-100
heptachlor *	0,997	$y = 3,881. 10^3x$	1-100
fénitrothion *	0,997	$y = 2,456. 10^3x$	5-500
malathion *	0,998	$y = 6,148. 10^3x$	1-100
chlorpyrifos *	0,999	$y = 3,895. 10^3x$	1-100
aldrin *	0,999	$y = 3,977. 10^3x$	1-100
parathion *	0,998	$y = 3,629. 10^3x$	5-500
dicofol *	0,999	$y = 7,240. 10^3x$	5-500
α endosulfan *	0,997	$y = 1,268. 10^3x$	1-100
profénofos *	0,996	$y = 1,308. 10^3x$	5-500
p,p'-DDE *	0,999	$y = 1,009. 10^3x$	1-100
p,p'-DDD *	0,999	$y = 1,935. 10^3x$	1-100
β endosulfan *	0,997	$y = 1,514. 10^3x$	1-100
p,p'-DDT *	0,998	$y = 4,914. 10^3x$	5-500
λ cyhalothrine *	0,998	$y = 5,530. 10^3x$	1-100
deltaméthrine *	0,998	$y = 1,087. 10^3x$	5-500
méthomyl **	0,981	$y = 5,291. 10^4x$	5-500
diméthoate **	0,996	$y = 3,171. 10^5x$	10-500
carbofuran **	0,996	$y = 1,571. 10^5x$	5-500

*CPG/SM

**CLHP/DAD

Les coefficients de corrélation obtenus en analyse par CPG/SM sont compris entre 0,983 et 0,999 tandis que ceux obtenus par CLHP/DAD se situent entre 0,981-0,996. Ainsi, les deux méthodes présentaient une bonne linéarité dans les intervalles de mesure considérés.

6.2.4.4. Détermination des limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ)

Les limites de détection et de quantification méthodologiques ont été déterminées en utilisant la même approche que pour l'analyse des résidus de pesticide dans l'eau. Pour ce faire, sept échantillons dopés à 5 ppb pour la CPG/SM et 12,5 ppb pour la CLHP ont été préparés. Ces échantillons ont été extraits selon le protocole décrit ci-dessus et analysés. Les valeurs des limites de détection et de quantification instrumentales et méthodologiques sont reportées dans le tableau 4-13:

Tableau 4-13. Limites de détection et de quantification instrumentales et méthodologiques (ppb) des molécules analysées par CPG/SM et CLHP/DAD.

Matière active	LODI	LODM	LOQI	LOQM
α lindane*	2,5	0,4	10	1,1
lindane*	2,5	0,4	10	1,3
chlorpyrifos méthyle*	5	0,7	20	2,2
heptachlor*	3	0,4	10	1,3
fénitrothion*	25	2	70	6
malathion*	5	0,7	20	2,2
chlorpyrifos*	5	0,7	20	2,2
aldrin*	3	0,4	10	1,1
parathion*	15	1,6	50	4,8
dicofol*	10	1,1	30	3,3
α endosulfan*	5	0,6	15	1,8
profénofos*	25	2,6	70	7,9
p,p'-DDE*	3	0,5	10	1,5
p,p'-DDD*	3	0,5	10	1,5
β endosulfan*	5	0,6	15	1,9
p,p'-DDT*	15	1,7	50	5
λ cyhalothrine*	5	0,8	20	2,5
deltaméthrine*	10	1,3	35	4
méthomyl**	35	4,73	45	8,75
diméthoate**	45	8,12	125	16,25
carbofuran**	25	4,07	40	7,13

*CPG/SM

**CLHP/DAD

Les limites de détection obtenues pour les différentes molécules sont comprises entre 0,4 et 2,6 ppb en CPG/SM et tandis qu'en CLHP/DAD, elles sont de 4,73, 8,12 et 4,07 ppb pour le méthomyl, le diméthoate et le carbofuran. Les résultats obtenus en CPG/SM sont

superposables à ceux rapportés par d'autres auteurs mettant en œuvre la même méthode [191, 226] mais plus élevés que ceux obtenus par Lang *et al.* et El-Saeid *et al.* [225, 176].

6.3. *Analyses des résidus de pesticide dans les légumes*

6.3.1. *Principe général de la méthode QuEChERS*

La technique consiste à extraire un échantillon représentatif, préalablement homogénéisé par agitation manuelle ou par vortex, par l'acétonitrile utilisé comme solvant. Un mélange de sulfate de magnésium ($MgSO_4$) et de chlorure de sodium ($NaCl$) est ajouté permettant une bonne séparation des phases aqueuse et organique. De plus, en jouant sur la quantité de chlorure de sodium ajoutée avec le $MgSO_4$ lors du partage, il est possible d'ajuster la gamme de polarité de la méthode et de réduire sensiblement les interférences. Après agitation et centrifugation, un aliquote du surnageant est purifié par un mélange d'adsorbants et de $MgSO_4$ qui permet la purification et l'élimination de l'eau résiduelle. Plusieurs adsorbants sont utilisés soit seuls, soit en mélange parmi lesquels on a les amines primaires et secondaires (PSA) qui retiennent les acides gras et les sucres, le C18 pour éliminer les lipides, le noir de carbone (GCB) pour la chlorophylle et les caroténoïdes. L'extraction en phase solide dispersive (d-SPE) se base sur le même principe que la SPE mais ici l'adsorbant est ajouté directement à l'extrait et la purification est obtenue par agitation et centrifugation. Une petite quantité d'acide formique ajoutée à l'extrait, permet d'améliorer la stabilité des pesticides alcali-sensibles. L'extrait final obtenu peut être directement utilisé pour analyse.

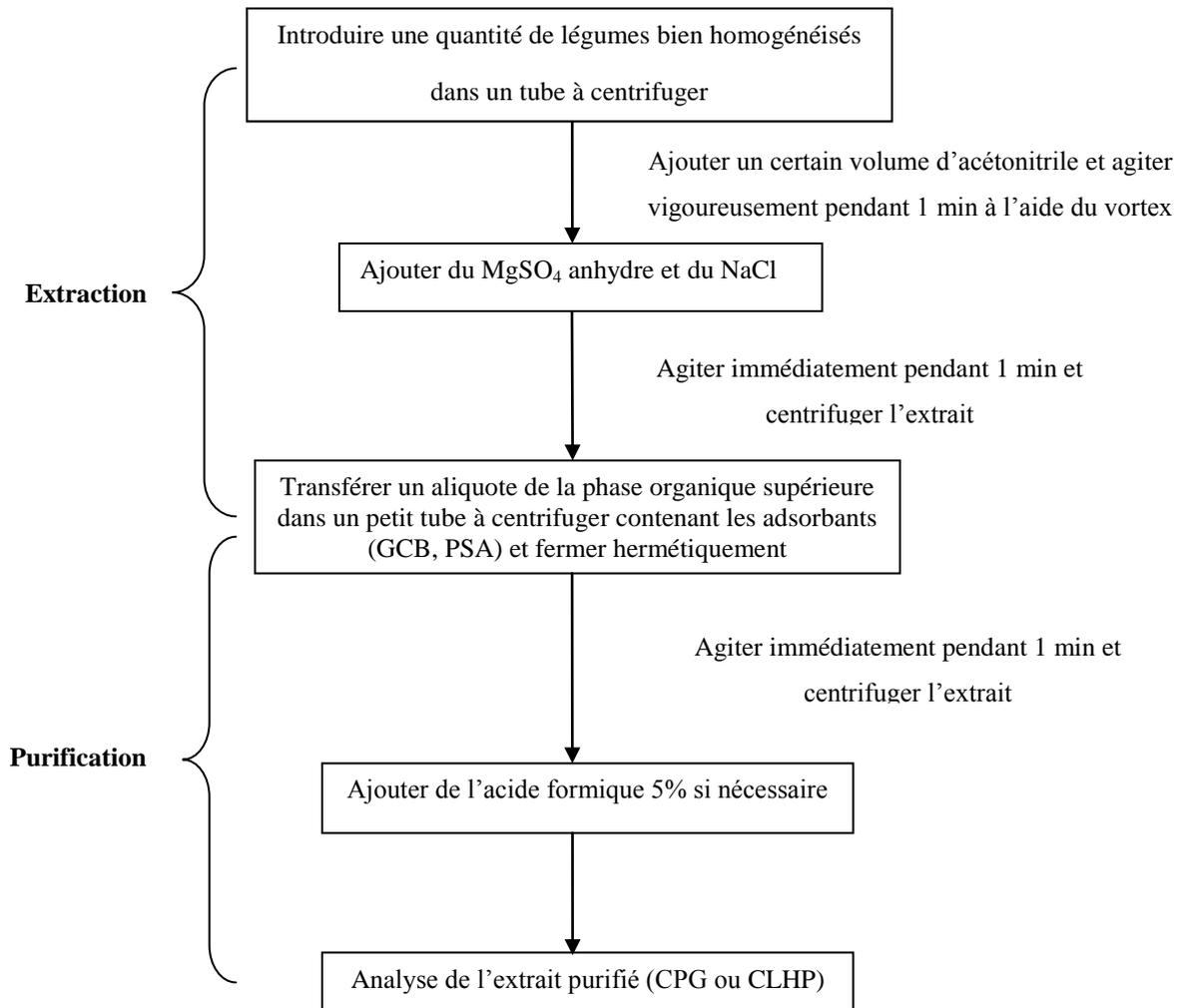


Figure 4-6. Principales étapes de la méthode QuEChERS.

6.3.2. Description du protocole expérimental

Le protocole mis en œuvre est celui figurant sur les kits achetés auprès de Supelco (Saint Quentin Fallavier, France) qui est ainsi décrit.

10 ± 0,1 g d'échantillon bien homogénéisés et exactement pesés sont introduits dans un tube à centrifuger de 50 mL dans lequel sont ensuite ajoutés 10 mL d'acétonitrile. Le tube bien fermé est alors agité vigoureusement, manuellement ou au vortex pendant 1 min. On ajoute ensuite le mélange de sels composé de 4 g de sulfate de magnésium anhydre, 1 g de chlorure de sodium, 1 g de citrate trisodique dihydraté et 0,5 g de hydrogénocitrate disodique sesquihydraté. Le tube bien vissé est agité vigoureusement une deuxième fois pendant 1 min puis centrifugé à 3000 rpm pendant 5 min.

Une aliquote de 6 mL de surnagent est transféré dans un tube en polypropylène contenant 150 mg de PSA, 900 mg de sulfate de magnésium et 45 mg de noir de carbone (Envi-Carb[®]). Le tube est agité vigoureusement pendant 2 min puis centrifugé à 3000 rpm pendant 5 min. Une aliquote de 4 mL de l'extrait purifié et acidifié avec de l'acide formique à 5% dans l'acétonitrile (10µL par mL d'extrait) est introduite dans un pilulier et concentré à sec sous un faible courant d'azote. Le résidu sec est repris par un 1 mL d'hexane ou de méthanol et analysé par CPG/SM ou CLHP/DAD.

6.3.3. Détermination de l'exactitude et de la précision

L'exactitude et la précision de la méthode ainsi décrite ont été déterminées à travers les rendements d'extraction moyens ($n = 3$) et les coefficients de variation (CV) respectivement. Pour ce faire, des échantillons de salade, de tomate et de chou broyés et homogénéisés ont été analysés selon cette méthode et retrouvés exempts de pesticide. Ces derniers ont été dopés à 0,03 mg/kg, teneur proche des LMR de la plupart des molécules. Après 3h d'incubation, ils ont été extraits selon le protocole décrit et analysés par CPG/SM et CLHP/DAD. La méthode d'étalonnage externe décrite précédemment pour les eaux souterraines et les sols a été utilisée pour la quantification des pesticides dans les légumes. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 4-14.

Les taux de recouvrement et les coefficients de variation sont compris dans les valeurs acceptables des normes définies par la Commission Européenne qui sont de 70-120% et < 20% respectivement. Ainsi, la méthode proposée remplit les critères d'exactitude et de précision et peut, par conséquent, être appliquée à l'analyse des résidus de pesticides dans les légumes ciblés.

Tableau 4-14. Taux de recouvrement moyens \pm CV en % des matières actives dans la salade, la tomate et le chou.

Matière active	Salade	Tomate	Chou
α lindane *	80 \pm 10	83 \pm 6	100 \pm 6
lindane *	83 \pm 7	94 \pm 3	90 \pm 4
chlorpyrifos méthyle *	87 \pm 3	85 \pm 1	91 \pm 5
heptachlor *	91 \pm 5	87 \pm 8	93 \pm 5
fénitrothion *	78 \pm 6	95 \pm 5	87 \pm 6
malathion *	89 \pm 6	85 \pm 7	96 \pm 10
chlorpyrifos *	84 \pm 11	89 \pm 8	85 \pm 7
aldrin *	89 \pm 8	81 \pm 13	93 \pm 9
parathion *	92 \pm 13	98 \pm 9	89 \pm 7
dicofol *	94 \pm 5	91 \pm 12	90 \pm 3
α endosulfan *	88 \pm 12	86 \pm 5	96 \pm 2
profénofos	72 \pm 10	83 \pm 4	86 \pm 11
p,p'-DDE *	91 \pm 13	86 \pm 7	94 \pm 5
p,p'-DDD *	90 \pm 7	94 \pm 5	102 \pm 13
β endosulfan *	84 \pm 9	88 \pm 11	92 \pm 7
p,p'-DDT *	89 \pm 12	93 \pm 6	98 \pm 11
λ cyhalothrine *	95 \pm 10	94 \pm 8	91 \pm 6
deltaméthrine *	88 \pm 11	89 \pm 13	93 \pm 6
méthomyl **	76 \pm 9	72 \pm 10	79 \pm 9
diméthoate **	73 \pm 12	78 \pm 13	75 \pm 14
carbofuran **	83 \pm 15	86 \pm 7	78 \pm 11

* CPG/SM

** CLHP/DAD

Conclusion

Les pesticides ayant des propriétés physicochimiques différentes présentent également des comportements qui diffèrent en analyse. Cette situation rend nécessaire le choix de la méthode la plus appropriée pour les rechercher dans les matrices environnementales où ils sont présents souvent en faible teneur.

Dans le cadre de cette étude, les pesticides ont été répartis en deux groupes d'analyse:

- Le premier groupe comprenait 18 pesticides qui ont été analysés par CPG/SM;
- Le deuxième groupe comportait le méthomyl, le diméthoate et le carbofuran qui ont été recherchés par CLHP/DAD.

Les différentes méthodes ont été validées dans les conditions analytiques décrites ci-dessus. Les résultats obtenus en termes de justesse, de répétabilité, de linéarité et de limites de détection et de quantification répondent aux normes définies. Par ailleurs, ils sont en général similaires à ceux rapportés dans la littérature.

Ces méthodes ont été appliquées à l'analyse de nos échantillons d'eau souterraine, de sol et de légumes dont les résultats obtenus font l'objet du chapitre 5.

Chapitre 5.

Contamination de l'eau, du sol et des produits horticoles

Introduction

L'utilisation des produits phytosanitaires pour combattre les ravageurs des cultures en agriculture urbaine et périurbaine a comme corollaire leur présence inévitable dans l'environnement. Celle-ci peut conduire à la détérioration de façon durable de la qualité des sols, des eaux souterraines ou superficielles et des produits agricoles. Selon les résultats de l'enquête, les maraîchers de la zone des *Niayas* utilisaient une variété de pesticides dont certains sont connus comme étant de potentiels polluants des milieux naturels. De plus, les pratiques d'utilisation de ces substances étaient, dans la majorité des cas, non conformes aux règles des Bonnes Pratiques Agricoles. Cette situation rend nécessaire la surveillance de la contamination de l'environnement dans cette zone aux importantes ressources hydrauliques, faunistiques et floristiques. Les données issues des programmes de surveillance devraient permettre aux décideurs politiques de prendre des mesures correctives le cas échéant pour une agriculture urbaine durable.

Ce chapitre est consacré à la présentation des résultats issus de l'exploitation des données provenant de l'analyse de 80 échantillons d'eaux souterraines, 119 de sol et 175 de légumes. Ces derniers ont été collectés sur les quatre sites retenus pour l'étude que sont Niaga, Thiaroye, Cambérène et Malika. L'échantillonnage a été réalisé sur quatre campagnes qui ont eu lieu alternativement en saison sèche (Novembre 2010-Janvier 2011 et Mai 2012) et en saison des pluies (Aout-Septembre 2011 et Septembre 2012) sur une période de deux ans.

Afin d'évaluer l'incertitude associée, non pas à nos mesures, mais à la représentativité des échantillons, ce chapitre commence par une courte discussion sur la variabilité des teneurs en résidus de pesticides retrouvées aussi bien au niveau des eaux souterraines que des sols et des légumes.

La deuxième partie portera sur la contamination des eaux souterraines et des sols au cours de laquelle, les comportements des matières actives seront étudiés selon les paramètres spatio-temporels de l'étude (campagnes, saisons, sites). Ces résultats seront analysés et comparés à ceux d'autres études.

L'étude de la contamination des produits horticoles fera l'objet de la troisième partie. Les résultats seront, ici également, présentés en fonction des paramètres spatio-temporels et discutés en fonction des teneurs retrouvées dans les sols et les eaux souterraines. Des comparaisons avec d'autres études seront également faites.

Une discussion générale sur l'ensemble des résultats viendra alors clore ce chapitre.

1. Variabilité de la contamination des matrices étudiées

Les concentrations en résidus de pesticide dans les eaux souterraines, les sols et les produits horticoles obtenues au niveau des quatre sites sur les quatre campagnes présentent une grande variabilité entre les points de prélèvement au sein d'un même site ou entre les sites. Cette variabilité est illustrée par la figure 5-1 qui représente les concentrations en résidus de pesticide totaux des différents points de prélèvement numérotés de 1 à 5 par site et par campagne.

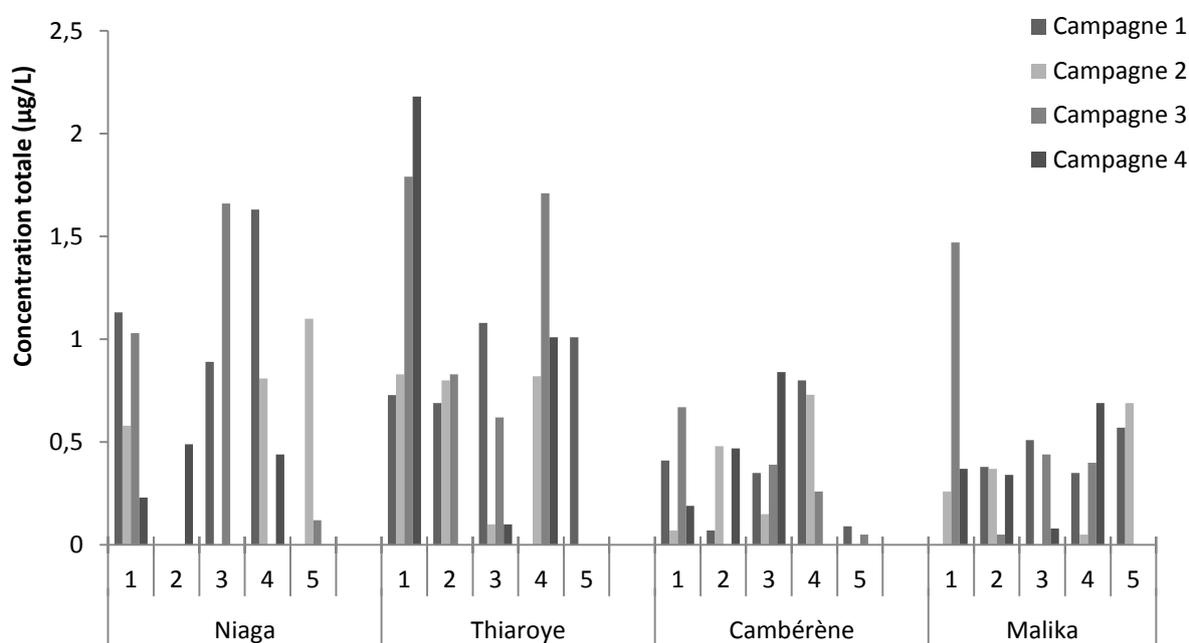


Figure 5-1. Concentrations en résidus de pesticides totaux des points de prélèvement d'eau numérotés de 1 à 5 par site et par campagne.

On note des profils de concentration très différents entre les points de prélèvement d'eau au niveau des quatre sites étudiés. Ces observations sont également valables pour le sol et les produits horticoles. En réalité, Cette variabilité semble être une caractéristique principale de l'étude de la contamination de ces matrices telle que rapportée par plusieurs auteurs.

En effet, dans les eaux souterraines, Choquette et Kroening ont trouvé que les concentrations de pesticides étaient très variables, en dépit de l'utilisation relativement uniforme des sols, des propriétés du sol et des caractéristiques des aquifères [229]. De même, Louchard et *al.* ont observé dans un bassin versant du sud de la France, des concentrations de diuron variant de 0,1 à 80 µg/L dans des piézomètres situés à 300 m l'un de l'autre et aussi une grande variabilité verticale [230].

Une étude conduite au Royaume Uni a montré des niveaux de résidus variables dans les carottes, les pommes et d'autres fruits et légumes. Les teneurs trouvées dans une carotte individuelle, par exemple, pouvaient être deux à cinq fois supérieures à celles d'autres carottes provenant du même champ [231].

Cette variabilité des concentrations au niveau de ces deux matrices peut être en partie expliquée par les variations des caractéristiques physicochimiques du sol qui peuvent être très importantes d'un point à un autre et d'une période à une autre. Ces variations de propriétés physicochimiques du sol entraînent de fortes fluctuations des teneurs en matières actives puisque celles-ci s'y comporteront de façons très différentes. Schreck avait constaté une hétérogénéité importante de la contamination du sol dans une même modalité, à une même profondeur au cours d'une étude réalisée sur une parcelle découpée en 4 modalités. La variabilité s'expliquait par le fait que souvent la molécule n'a été détectée que dans un seul échantillon des 3 répétitions [77].

Par ailleurs, l'interdépendance entre les trois matrices justifie que la variabilité soit observée à la fois au niveau des sols, des eaux souterraines et des produits horticoles.

Cette grande variabilité des teneurs en résidus de matière active a comme conséquence des résultats aléatoires d'un suivi basé sur les concentrations au niveau des points de prélèvement individuels. Cette raison explique notre choix de travailler avec les teneurs moyennes. Ainsi, les résultats présentés sur les figures suivantes correspondent à des moyennes de concentrations sur l'ensemble des points de prélèvement. Cette variabilité est également explicative des larges intervalles de confiance observés sur certaines figures et (déterminées selon la loi de Student avec un niveau de confiance de 95%).

2. Contamination des eaux souterraines et des sols

2.1. Niveaux et profils de contamination des sites étudiés

2.1.1. Teneurs moyennes en pesticides totaux

Les niveaux de contamination en résidus de pesticides totaux des eaux souterraines des sites étudiés sont représentés sur la figure 5-2. Les concentrations qui y sont reportées correspondent à des valeurs moyennes sur les différents points de prélèvement sur les quatre campagnes.

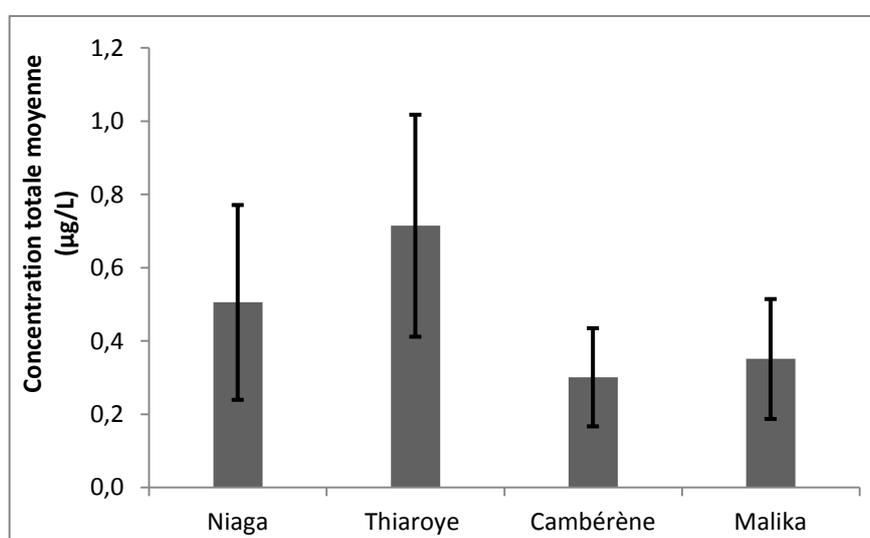


Figure 5-2. Concentrations totales des eaux souterraines des différents sites.

Le site de Thiaroye présente le niveau de contamination le plus élevé suivi dans l'ordre des sites de Niaga, de Malika et de Cambérène. Néanmoins, ces valeurs se situent dans un même ordre de grandeur. Ce constat se retrouve également pour les échantillons de sol (résultats présentés sur la figure 5-3), mais avec un écart un peu plus fort entre les valeurs extrêmes.

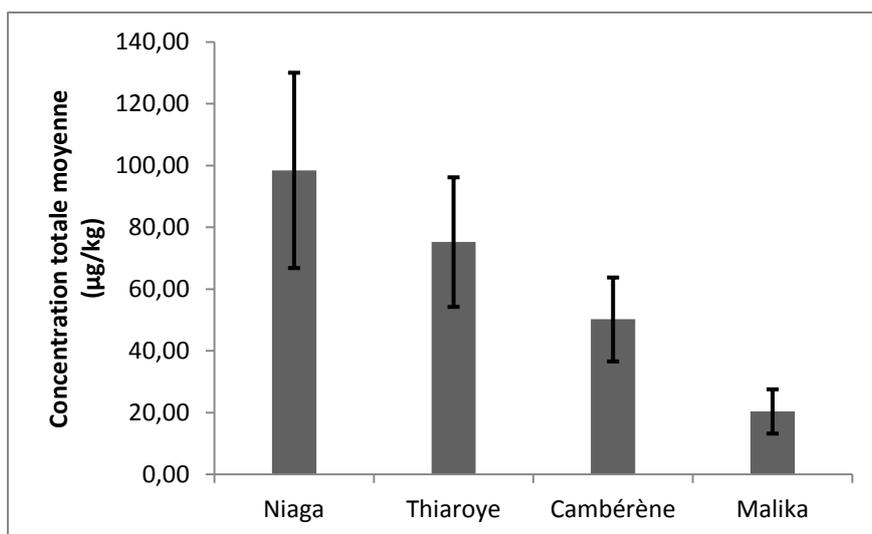


Figure 5-3. Concentrations totales des sols des différents sites.

Le site de Niaga a ainsi enregistré les concentrations totales en résidus de pesticide dans le sol les plus élevées avec un classement des sites dans l'ordre Niaga > Thiaroye > Cambérène > Malika.

L'analyse des figures montre également que les sites de Cambérène et Malika étaient les moins contaminés aussi bien pour les eaux souterraines que pour le sol. Cependant, il ne semble pas y avoir de corrélation stricte entre les niveaux de concentrations observés dans les eaux souterraines et celles retrouvées dans les échantillons de sol.

Les concentrations totales retrouvées dans les eaux souterraines sont, de loin, inférieures à celles rapportées par Cissé et *al.* en 2003. En effet, ces auteurs avaient retrouvé des teneurs variant entre 4,35 et 51,21 µg/L soit respectivement 6 et 70 fois celles enregistrées au niveau du site de Thiaroye qui était la valeur la plus élevée de cette étude [14].

2.1.2. Teneurs moyennes en pesticides par famille chimique

Les concentrations moyennes en résidus de pesticides des différentes familles chimiques dans les eaux souterraines au niveau de chaque site sont représentées sur la figure 5-4.

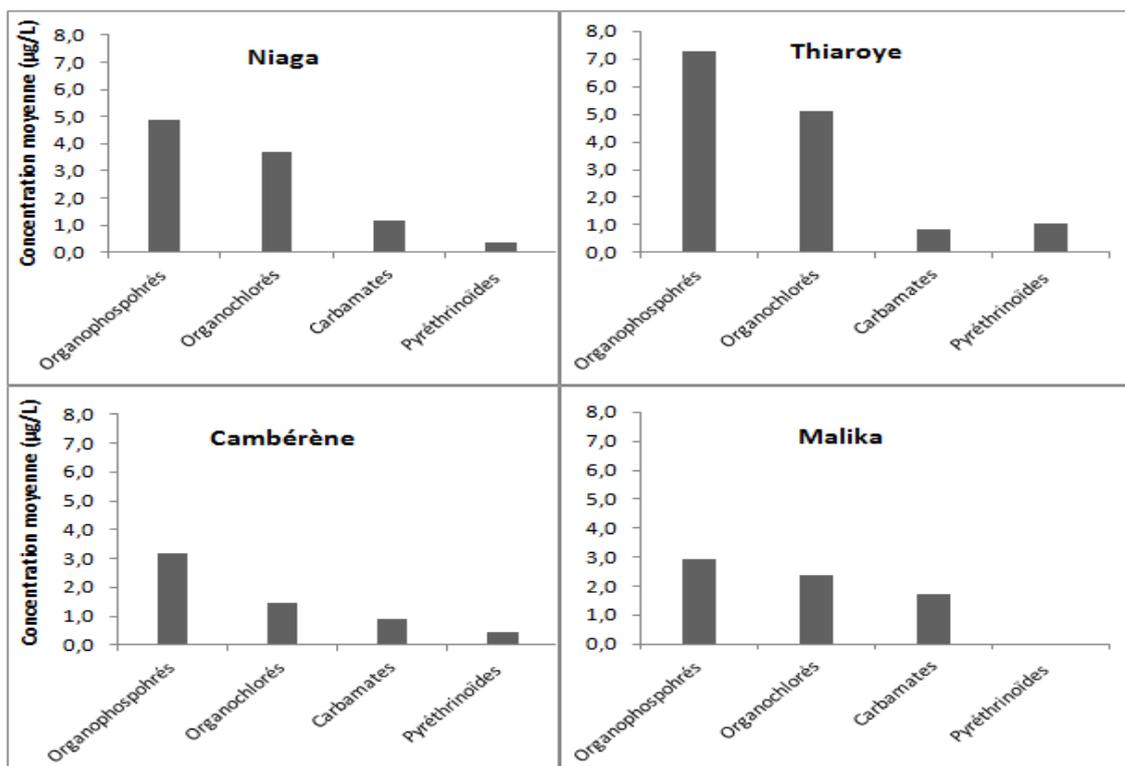


Figure 5-4. Concentrations moyennes par famille chimique dans les eaux souterraines en fonction du site.

Comme on peut le remarquer, les quatre familles citées lors de l'enquête sont représentées dans les eaux souterraines. Les profils de concentration obtenus pour les quatre sites étaient relativement analogues avec la classification des familles chimiques selon l'ordre des teneurs croissantes organophosphorés > organochlorés > carbamates > pyréthrinoides sauf au niveau de Thiaroye où la teneur en pyréthrinoides était légèrement plus élevée que celle des carbamates.

Les concentrations les plus élevées en résidus de pesticides organophosphorés et organochlorés ont été retrouvées au niveau du site de Thiaroye, qui est suivi de celui de Niaga tandis que les niveaux les plus faibles ont été enregistrés au niveau du site de Malika. Aucun résidu de pyréthrinoides n'a été enregistré à Malika qui a, par contre, présenté les concentrations en carbamates les plus élevées.

Les résultats obtenus dans les eaux souterraines sont différents de ceux retrouvés dans les sols (représentés sur la figure 5-5), où l'on observe des teneurs plus élevées en pesticides organochlorés au niveau des quatre sites.

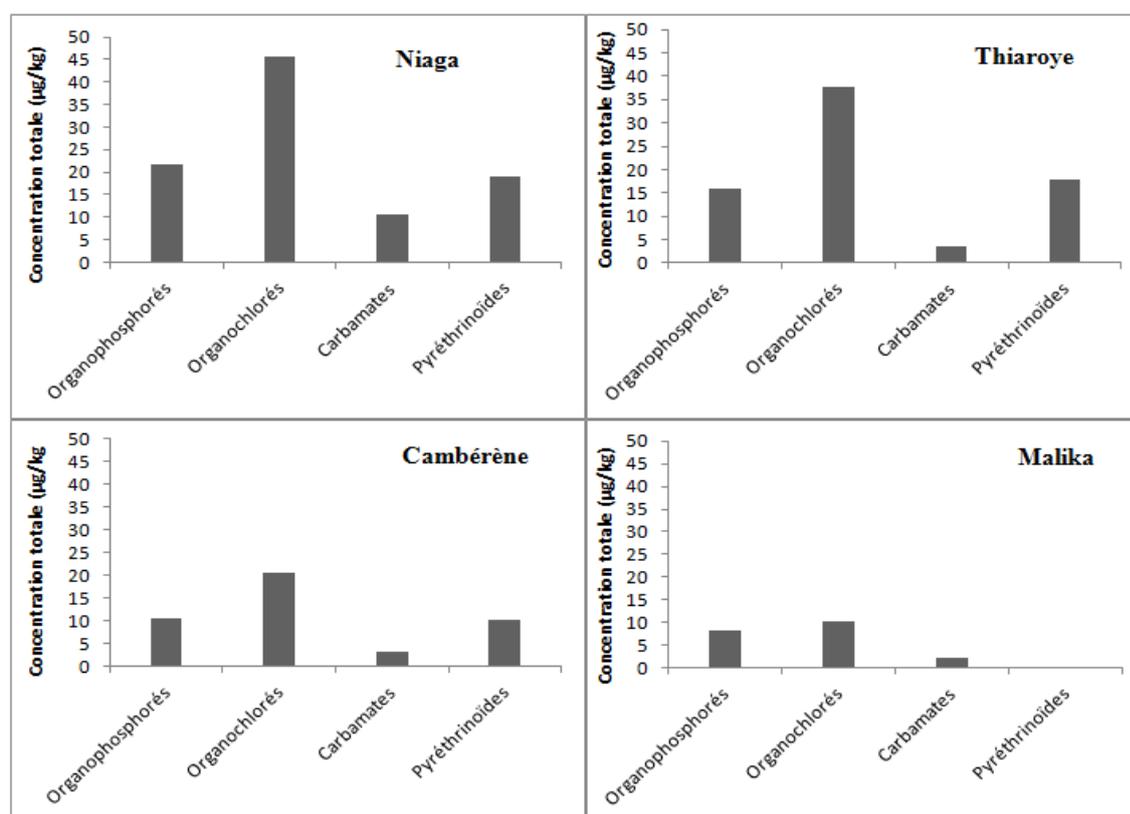


Figure 5-5. Concentrations moyennes par famille chimique dans les sols en fonction du site.

Si la classification stricte des familles chimiques dans l'ordre des concentrations varie d'un site à l'autre, les profils de concentration restent néanmoins relativement similaires.

En ce qui concerne la classification des sites en fonction des concentrations par famille, l'ordre Niaga > Thiaroye > Cambérène > Malika est observée pour toutes les familles chimiques. Ce constat est en accord avec l'ordre obtenu pour les concentrations totales en résidus et la similitude des profils par famille chimique pour l'ensemble des sites.

2.1.3. Teneurs moyennes par matière active individuelle

2.1.3.1. Dans les eaux souterraines

Les concentrations moyennes et les fréquences de détection des matières actives dans les eaux souterraines de la zone des Niayes de Dakar sont représentées sur les figures 5-6.

Les pesticides qui n'ont été détectés dans aucun site ne sont pas représentés sur cette figure ; il s'agit de l' α lindane, du lindane, de l'heptachlor, de l'aldrin, du profénofos et de l' α endosulfan. L'ordre dans lequel les pesticides sont présentés sur la figure correspond à l'ordre

de la somme de leurs concentrations moyennes sur l'ensemble des campagnes et des sites. Cet ordre sera maintenu par la suite pour toutes les figures se rapportant aux eaux souterraines.

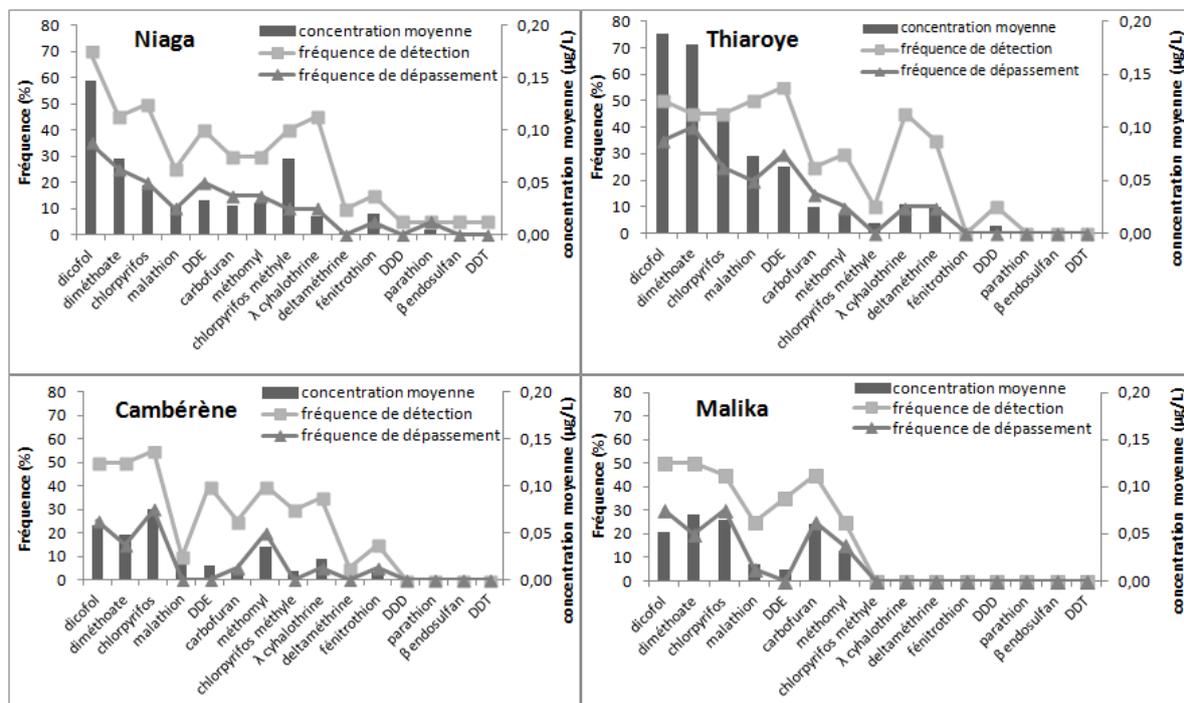


Figure 5-6. Concentrations moyennes et fréquences de détection et de dépassement des matières actives dans les eaux souterraines en fonction du site.

On peut remarquer une certaine analogie des profils de concentrations pour les quatre sites, avec une tendance à la diminution de la gauche vers la droite. Néanmoins, le nombre de matières actives quantifiées était variable d'un site à l'autre. En effet 15, 11, 11 et 7 molécules ont été, respectivement, quantifiées dans les eaux souterraines des sites de Niaga, Thiaroye, Cambérène et Malika. Ces matières actives présentaient des fréquences de détection plus ou moins variables en fonction du site permettant de les distinguer en différents groupes.

Le premier groupe correspond aux pesticides retrouvés le plus fréquemment (fréquences de détection > 40%) sur tous les sites avec des concentrations moyennes relativement élevées. Il regroupe le dicofol, le diméthoate et le chlorpyrifos qui sont responsables en grande partie des dépassements constatés (fréquences de dépassement > 20%). Pour ces trois molécules, les teneurs moyennes enregistrées à Thiaroye étaient plus élevées que celles retrouvées sur les autres sites.

Le deuxième groupe de matières actives est constitué par le malathion, le DDE, le carbofuran, le méthomyl, le chlorpyrifos méthyle et la λ-cyhalothrine. Il est caractérisé par

des fréquences de détection relativement élevées sur les quatre sites et des concentrations moyennes et fréquences de dépassement plutôt faibles sauf au niveau du site de Thiaroye où le malathion et le DDE avaient présenté des valeurs plus élevées.

Le troisième groupe est constitué par les molécules retrouvées sur tous les sites sauf à Malika avec de faibles fréquences de détection et qui présentaient en général de faibles concentrations. Dans ce groupe, figurent le DDD, le fénitrothion et la deltaméthrine qui ont été détectés dans au moins deux des trois sites que sont Niaga, Thiaroye et Cambéréne. Certaines molécules n'ont été retrouvées qu'au niveau du site de Niaga à de très faibles fréquences (parathion, DDT, β endosulfan) et aucun dépassement n'a été noté pour cette catégorie.

Quand on compare les teneurs que nous avons obtenu pour le chlorpyrifos, le malathion et le DDE avec celles rapportées par Cissé et *al.* en 2003 dans la même zone, on retrouve une nette baisse dans un rapport de 6, 56 et 160 fois [14].

Les substances actives détectées dans cette étude sont similaires à celles rapportées dans d'autres travaux. C'est le cas en Arabie Saoudite où le diméthoate, le méthomyl et le DDE représentaient les matières actives les plus fréquemment détectées dans les eaux souterraines [232]. En Inde, au Pakistan et au Vietnam le malathion, le DDE, le DDT, le dicofol et le fénitrothion faisaient partie des principales substances détectées dans les puits [233, 158, 234, 235]. De même, en Côte d'Ivoire, Traoré et *al.* ont rapporté que le chlorpyrifos, le malathion, le diméthoate et le DDT figuraient parmi les principaux pesticides responsables de contamination des puits [40]. Des profils de contamination différents ont été retrouvés en Europe où les matières actives responsables de la contamination des eaux souterraines étaient essentiellement l'atrazine, la simazine, le lindane, le deséthylatrazine, l'heptachlor, le métolachlor, le bentazone, le diclorprop, le MCPA, et le metoxychlor [236]. Ces différences de profils de contamination peuvent résulter des types de pesticides utilisés. En effet, l'utilisation de nombreuses molécules de cette étude est strictement interdite ou fait l'objet de restriction sévère dans l'UE. Au Sénégal, malgré leur interdiction certains de ces pesticides continuent à être appliqués par les maraîchers qui s'approvisionnent à partir du circuit informel de distribution.

2.1.3.2. Dans les sols

La figure 5-7 représente les concentrations moyennes et les fréquences de détection des matières actives dans les sols en fonction du site. Seules sont prises en comptes les molécules détectées au moins une fois sur un site donné; certains pesticides ne sont donc pas représentés (α lindane, lindane, heptachlor, aldrin). L'ordre d'apparition des molécules sur la figure a été obtenu en faisant la somme des concentrations moyennes par site et en classant les valeurs obtenues par ordre croissant. Cet ordre sera maintenu pour toutes les figures et tableaux relatifs au sol.

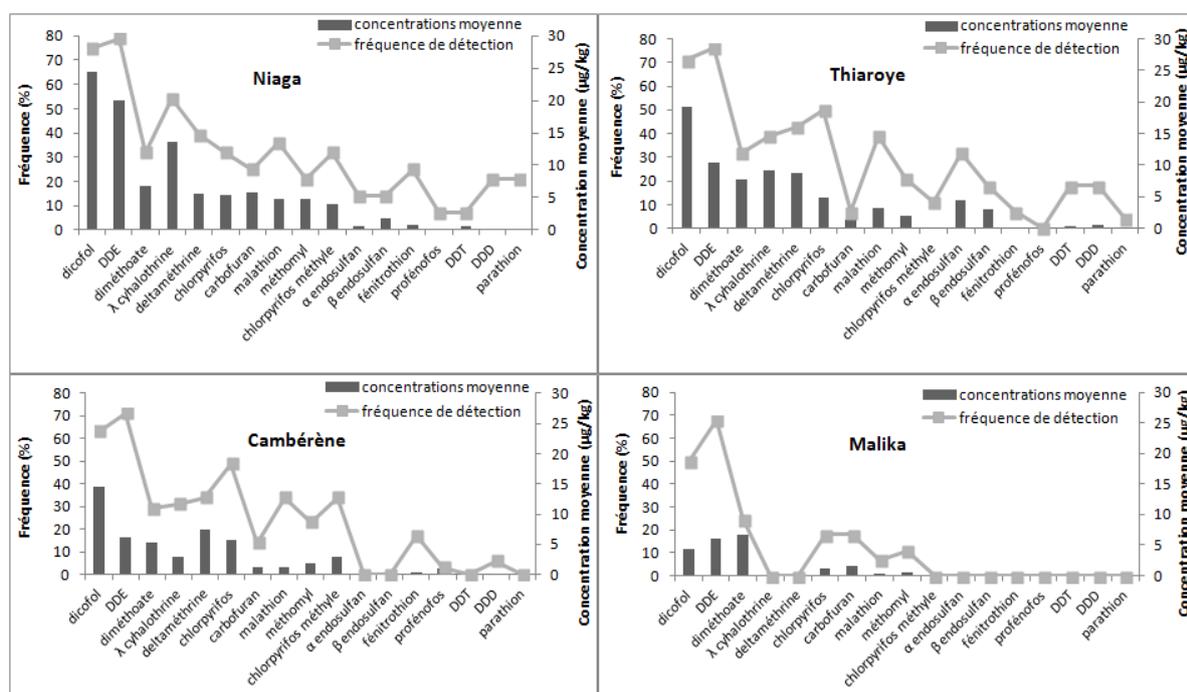


Figure 5-7. Concentrations moyennes et fréquences de détection des matières actives dans les sols en fonction du site.

Les différents sites investigués présentaient à nouveau une certaine analogie dans les profils de concentration, à l'exception du site de Malika. Les trois premières matières actives du classement respectaient l'ordre dicofol > DDE > diméthoate sauf à Malika (dicofol < DDE < diméthoate).

Le nombre de pesticides détectés était variable d'un site à l'autre. Ainsi 17, 16, 13 et 7 matières actives ont été retrouvées au niveau des sites de Niaga, Thiaroye, Cambérène et Malika respectivement (dont 14, 14, 12 et 7 à des niveaux quantifiables).

Si l'on considère les 9 molécules les plus présentes (retrouvées au moins sur trois sites), les concentrations alors obtenues pour les matières actives permettent de classer les sites dans l'ordre suivant: Niaga > Thiaroye > Cambérène > Malika. Les teneurs des 8 autres molécules (chlorpyrifos méthyle, α endosulfan, β endosulfan, fénitrothion, profénofos, DDT, DDD, parathion) n'ont pu être déterminées que sur deux sites au maximum.

En relation avec les niveaux de concentration moyenne dans les sols, on peut distinguer deux groupes de matières actives. Un premier groupe est constitué par les pesticides retrouvés à des concentrations élevées et qui comprend le dicofol, le DDE, le diméthoate, la λ -cyhalothrine, le deltaméthrine et le chlorpyrifos). Ces molécules ont été retrouvées à des concentrations supérieures à 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sur tous les sites sauf à Malika pour la λ -cyhalothrine, le deltaméthrine et le chlorpyrifos. Les concentrations les plus élevées des pesticides de ce groupe ont été enregistrées à Niaga (dicofol, DDE, λ -cyhalothrine), Thiaroye (diméthoate) et Cambérène (chlorpyrifos). Le deuxième groupe, constitué par le carbofuran, le malathion et le méthomyl, a enregistré des concentrations plus faibles que les pesticides du groupe précédent ne dépassant pas 5 $\mu\text{g}/\text{kg}$ sur tous les sites investigués.

Les concentrations moyennes de pesticides organochlorés (DDE, dicofol, DDD, α endosulfan et β endosulfan) retrouvées dans les sols sont similaires à celles rapportées au Mali, en Ouganda et au Botswana [50, 227, 47]. Des teneurs plus élevées ont été retrouvées en Ethiopie [237]. Dans le sol, le DDT se dégrade pour donner ses différents métabolites que sont d'abord le DDD par déchlorination réductive (en anaérobiose) puis le DDE par déshydrochlorination en aérobie [238, 239]. Ainsi, le rapport des concentrations du DDT et de celles de ses métabolites (DDD, DDE) peut être utilisé, à titre indicatif, pour estimer le temps de séjour du DDT dans le sol [240, 113]. Pour cette étude, le rapport $\sum\text{DDD}/(\text{DDE} + \text{DDD})$ était inférieur à 0,02 en moyenne dans tous les sites suggérant que la présence du DDT et de ses métabolites est la conséquence d'une utilisation ancienne du DDT. Des résultats similaires ont été rapportés dans d'autres études [50, 227].

La présence des pesticides organophosphorés notamment du chlorpyrifos, du diméthoate et du malathion à des fréquences élevées dans les sols a été signalée en Inde, au Nigéria, au Burkina Faso et au Costa Rica [241, 198, 242, 243].

La λ -cyhalothrine et la deltaméthrine qui sont les deux représentants du groupe des pyréthriinoïdes ont été retrouvées sur trois sites avec des concentrations assez élevées. Leur non détection au niveau du site de Malika est due soit à leur non application sur ce site soit à

leur utilisation dans des proportions limitées. Très peu de données faisant cas de la présence des pesticides de ce groupe dans les sols ont été rapportées dans la littérature. Cette situation s'explique probablement par le fait que les recherches se focalisent surtout sur les matières actives dont les risques environnementaux se posent avec plus d'acuité comme les organochlorés et les organophosphorés. En effet, les pyréthriinoïdes sont caractérisés par une persistance faible à modérée, une toxicité relativement faible, leur susceptibilité à la photolyse et leur capacité à s'adsorber aux colloïdes du sol sous forme de résidus non extractibles [244]. Néanmoins des cas de contamination du sol existent. Par exemple en Inde, Kumari et *al.* ont rapporté des teneurs en deltaméthrine plus élevées que celles retrouvées au cours de notre étude (18-19 µg/kg) dans les sols prélevés de champs de riz, de blé, de coton et de cannes à sucre [198].

Des concentrations moyennes de carbofuran plus élevées que celles retrouvées au cours de cette étude ont été rapportées par Szeto et Price dans des sols argilo-limoneux au Canada, un an après l'application d'une formulation de carbofuran sous forme de granulés [245]. En effet, cette matière active semble assez persistante dans le sol comme en témoigne le temps de demi-vie de 117 jours trouvé par Caro et *al.* dans un champ de blé [246]. De même, Miles et *al.* ont recouvré 50% des quantités de carbofuran appliquées sur un sol sablo-limoneux stérile, 8 semaines après application [247]. Nicosia et *al.* ont trouvé des temps de demi-vie de 58 et 43 jours dans des sols contenant 2,4 et 2,2% de carbone organique respectivement [248].

Pour le méthomyl, Kahl et *al.* ont rapporté des temps de demi-vie de 15,5 jours à la surface du sol tandis que Aktar et *al.* ont trouvé 0,97 à 1,25 jours sur sol cultivé [249, 250]. Ainsi, le méthomyl n'est pas persistant et sa présence dans les sols des quatre sites étudiés témoigne de son application régulière par les maraîchers.

2.1.3.3. Analyse comparée

L'analyse comparée des résultats des eaux souterraines et des sols, montre que certains pesticides recherchés n'ont été retrouvés dans aucun de ces deux milieux. Ces résultats sont cohérents avec ceux de l'enquête où ces molécules ont été peu ou pas citées par les maraîchers (fréquences de citation de 2,3, 0,7, 0 et 0% respectivement pour l'heptachlor, l'aldrin, l' α lindane, et le lindane). Les hypothèses qu'on peut émettre concernant les deux premières molécules sont que, soit elles n'ont effectivement pas été appliquées, soit elles l'ont été dans des proportions négligeables. Ces hypothèses sont confortées par le fait que ce sont

des substances qui peuvent persister longtemps dans l'environnement (demi-vies de 250 et 365 jours respectivement).

L'autre information qu'on peut tirer est que certaines molécules retrouvées à de fortes concentrations dans les sols ont enregistré des concentrations faibles dans les eaux souterraines. C'est le cas du DDE, de la λ -cyhalothrine et la deltaméthrine. D'autres molécules qui avaient été retrouvées à des teneurs faibles dans le sol ont enregistré des concentrations relativement importantes dans les eaux souterraines (carbofuran et du méthomyl). Cette situation a pour conséquence un classement différent des molécules dans les deux milieux selon l'ordre des concentrations croissantes. Ainsi, la λ -cyhalothrine et la deltaméthrine présentaient, globalement, des concentrations moins importantes que le carbofuran et le méthomyl dans les eaux souterraines, une situation contraire à celle retrouvée dans les sols. Cette situation peut trouver son explication dans les propriétés physico-chimiques différentes des molécules. En effet, les pyréthriinoïdes que sont la λ -cyhalothrine et la deltaméthrine s'adsorbent très fortement aux particules du sol et sont caractérisées par des coefficients d'adsorption supérieurs à 5000 les classant parmi les pesticides à mobilité extrêmement faible [60]. Par contre, les carbamates que sont le carbofuran et le méthomyl présentent une solubilité dans l'eau et des K_{OC} faibles les faisant figurer parmi les molécules hautement mobiles. Ils sont donc de potentiels polluants des eaux souterraines [251, 252].

D'autres molécules ont été retrouvées à de fortes concentrations aussi bien dans les eaux souterraines que dans les sols; c'est le cas du dicofol, du diméthoate et du chlorpyrifos. Cette situation traduit leur forte utilisation au niveau des sites étudiés, notamment pour les matières actives (dicofol et chlorpyrifos) dont les propriétés physicochimiques (faible solubilité dans l'eau, K_{OC} élevé, faible mobilité) ne plaident pas en faveur d'une lixiviation importante. La forte présence des molécules à faible potentiel de lixiviation peut être également expliquée par l'existence de chemins préférentiels qui a été suggéré comme un mécanisme important de mouvement des pesticides vers les profondeurs du sol et par conséquent de contamination de la nappe phréatique [253].

Par ailleurs, le nombre de molécules détectées dans le sol est plus important que celui retrouvé dans les eaux souterraines. Cette situation s'explique par le fait que le sol est directement exposé, contrairement aux eaux souterraines. Il s'y ajoute que les pesticides ayant un K_{OC} élevé peuvent s'adsorber fortement sur les particules du sol diminuant la probabilité de leur transfert vers les eaux souterraines [254].

2.2. Etude des variations saisonnières des teneurs en pesticides dans les eaux souterraines et le sol

Les comportements des matières actives peuvent dépendre, dans une certaine mesure, des saisons. En effet, les paramètres climatiques que sont la température, la pluie, les vents et l'ensoleillement jouent un rôle essentiel dans le devenir des pesticides, d'où la pertinence de l'étude des variations saisonnières des teneurs en résidus. Les paragraphes 2.2.1 et 2.2.2 présentent les teneurs moyennes saisonnières en résidus par famille chimique et par matière active retrouvées dans les eaux souterraines et le sol.

2.2.1. Teneurs moyennes en pesticides par famille chimique

L'exploitation des résultats analytiques des quatre campagnes de prélèvement en fonction de la saison a permis de faire ressortir les informations de la figure 5-8. Celle-ci présente les concentrations moyennes en résidus des différentes familles chimiques dans les eaux souterraines et les sols.

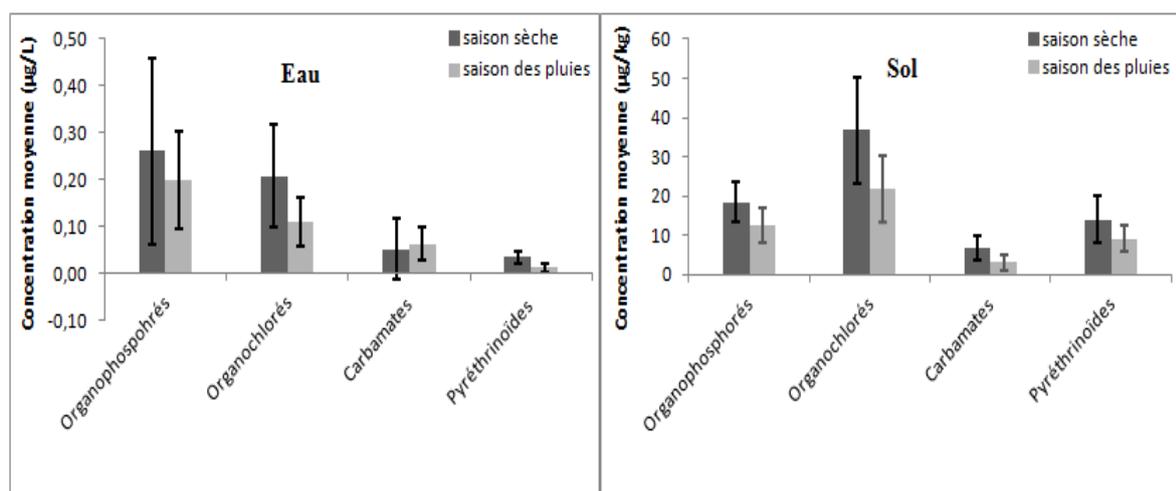


Figure 5-8. Concentrations moyennes par famille chimique dans les eaux souterraines et les sols selon la saison.

Les résultats montrent des profils de concentration saisonniers analogues. Les teneurs moyennes étaient plus élevées en saison sèche qu'en saison des pluies sauf pour les carbamates dans les eaux souterraines où les concentrations étaient plus élevées en saison des pluies (2,09 contre 2,53 µg/L). Les molécules de ce groupe chimique ont un fort potentiel de lixiviation en raison de leur capacité d'adsorption faible, de leur DT50 intermédiaire et de leur relative solubilité dans l'eau. Ainsi, des quantités importantes de leurs résidus peuvent être

transférées rapidement dans les eaux souterraines en cas de pluie. Comparativement, les organochlorés, les organophosphorés (en majorité) et les pyréthrinoïdes ont un fort potentiel de rétention (K_{OC} élevés) et mettront, par conséquent, plus de temps à atteindre les eaux souterraines.

Ces constats et hypothèses sont, toutefois, à relativiser vis-à-vis de l'incertitude consécutive à la variabilité spatiale sur un site donné.

2.2.2. Teneurs moyennes par matière active individuelle

La figure 5-9 représente les concentrations moyennes et les fréquences de détection des matières actives retrouvées dans les eaux souterraines sur les quatre sites durant les saisons sèche et pluvieuse.

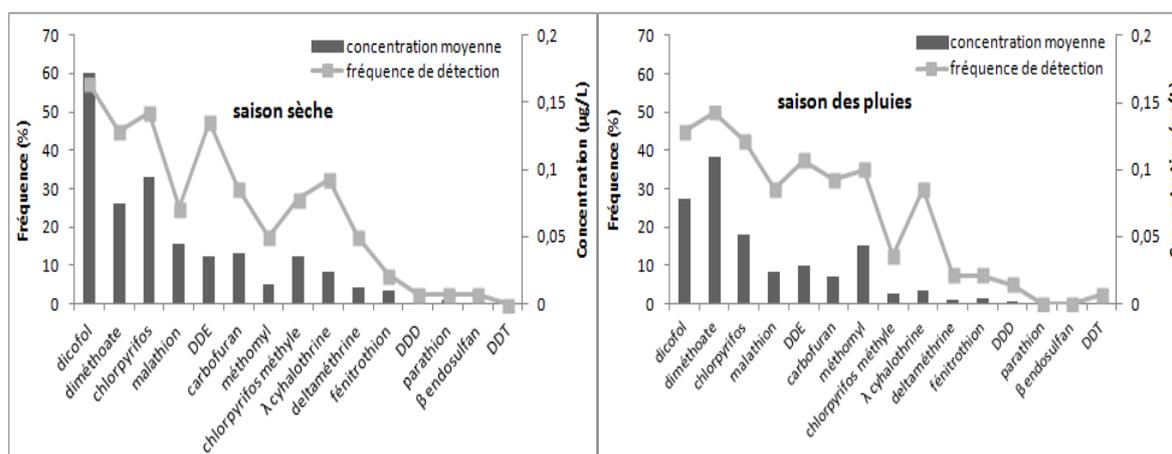


Figure 5-9. Concentrations moyennes et fréquences de détection des matières actives dans les eaux souterraines selon la saison.

Toutes les matières actives ont été détectées avec des fréquences plus élevées en saison sèche qu'en saison des pluies sauf le diméthoate et le méthomyl. Des profils saisonniers légèrement identiques ont été obtenus sur les deux saisons avec un nombre de molécules détectées légèrement différent. En effet, les résidus appartenant à 14 molécules différentes ont été retrouvés en saison sèche contre 13 en saison des pluies.

Les concentrations moyennes étaient relativement plus élevées en saison sèche qu'en saison des pluies pour la majorité des matières actives recherchées à l'exception du diméthoate et du méthomyl. Un tel résultat n'est pas surprenant pour ces deux matières actives qui ont un potentiel de lixiviation (indice GUS > 1,8) plus élevé que celui des autres

molécules étudiées. L'application de quantités importantes de ces molécules immédiatement suivie d'une pluie abondante peut entraîner un transport rapide de grandes quantités vers la nappe d'eau souterraine surtout quand celle-ci est d'une faible profondeur comme c'est le cas dans la zone des *Niayes*.

A l'inverse les autres matières actives, à l'exception du carbofuran, présentent une faible mobilité et mettront donc plus de temps pour atteindre la nappe phréatique. Ainsi, en cas de pluie diluvienne, on peut assister à une baisse plus ou moins importante de leur concentration du fait d'une dilution trop importante. Dans le cas de cette étude, deux groupes de molécules peuvent être distinguées en fonction de l'importance des baisses de concentration constatées dans les eaux souterraines. Le premier groupe est majoritaire et composé de molécules ayant enregistré une forte diminution de leurs teneurs moyennes en saison des pluies. Parmi celles-ci on trouve le dicofol, le chlorpyrifos, le malathion, le carbofuran, le chlorpyrifos méthyle et la λ -cyhalothrine dont les concentrations moyennes ont baissé de plus de la moitié en saison des pluies. Le deuxième groupe comprend le DDT et ses métabolites (DDD, DDE), le fénitrothion et la deltaméthrine qui ont enregistré une baisse de concentration moins importante que celle du groupe précédent.

Des résultats similaires ont été rapportés par Gonçalves et *al.*, qui ont constaté, au cours leur programme de monitoring, une chute des concentrations de pesticides consécutive à des périodes de fortes pluies entre octobre et mi-novembre [255]. D'autres auteurs ont, cependant, rapporté une situation inverse avec des concentrations plus élevées en saison des pluies [158, 234, 235, 256].

Les résultats obtenus dans les sols (Figure 5-10) sont similaires à ceux retrouvés dans les eaux souterraines; toutes les matières actives ont enregistré des concentrations moyennes plus élevées en saison sèche qu'en saison des pluies sauf le malathion et les endosulfans. Ces dernières ont été retrouvées avec, sensiblement, les mêmes concentrations. Les faibles concentrations observées en saison pluvieuse dans les sols sont envisageables dans la mesure où durant cette période les phénomènes de ruissellement et de lixiviation qui ont lieu entraînent les pesticides vers les points les plus bas ou dans les profondeurs du sol. Il s'y ajoute que l'humidité peut constituer un facteur favorisant la dégradation de certaines matières actives. Des observations similaires ont été faites par d'autres auteurs [257, 48].

Logiquement, la baisse des teneurs en résidus de pesticides dans le sol devrait se traduire par une augmentation de celles dans les eaux souterraines; ce qui n'est pas le cas sauf

pour le diméthoate et le méthomyl. En réalité, le transfert des pesticides vers les eaux souterraines est régi par plusieurs facteurs dont les plus importants sont les propriétés physicochimiques des molécules (K_{OC} et DT50) et les propriétés du sol (teneur en matières organiques).

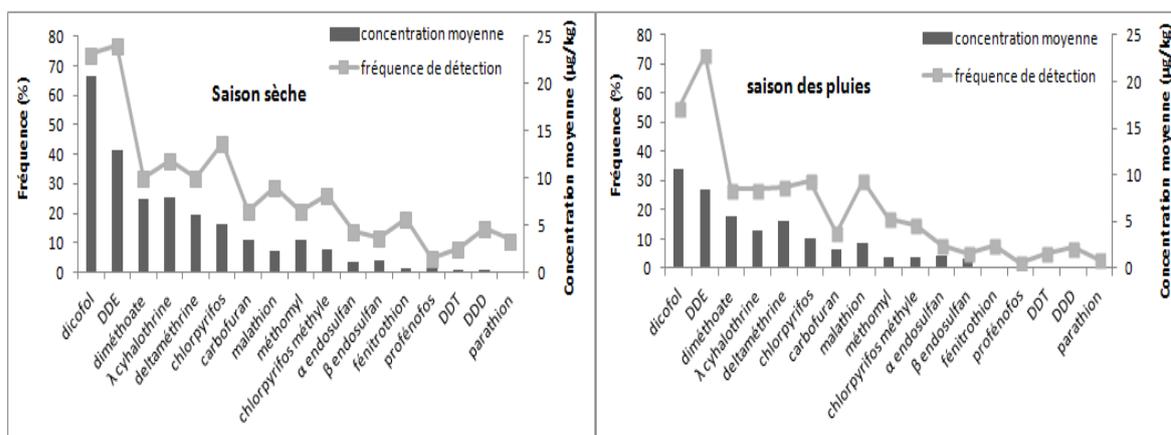


Figure 5-10. Concentrations moyennes des matières actives dans les sols en fonction de la saison.

2.3. Etude des variations interannuelles des concentrations

Les paragraphes 2.3.1 et 2.3.2 sont consacrés à l'étude des comportements des pesticides dans les eaux souterraines et les sols sur les deux années de l'étude. Nous rappelons que les campagnes ont eu lieu alternativement en saison sèche (Novembre 2010-Janvier 2011 et Mai 2012) et en saison des pluies (Aout-Septembre 2011 et Septembre 2012). Les paramètres étudiés sont les concentrations en pesticides totaux et par matière active.

2.3.1. Variations interannuelles des concentrations moyennes totales

Les teneurs en résidus de pesticide totaux dans les sols et les eaux souterraines en fonction des années sont illustrées dans la figure 5-11. Les campagnes de même saison y sont représentées côte à côte.

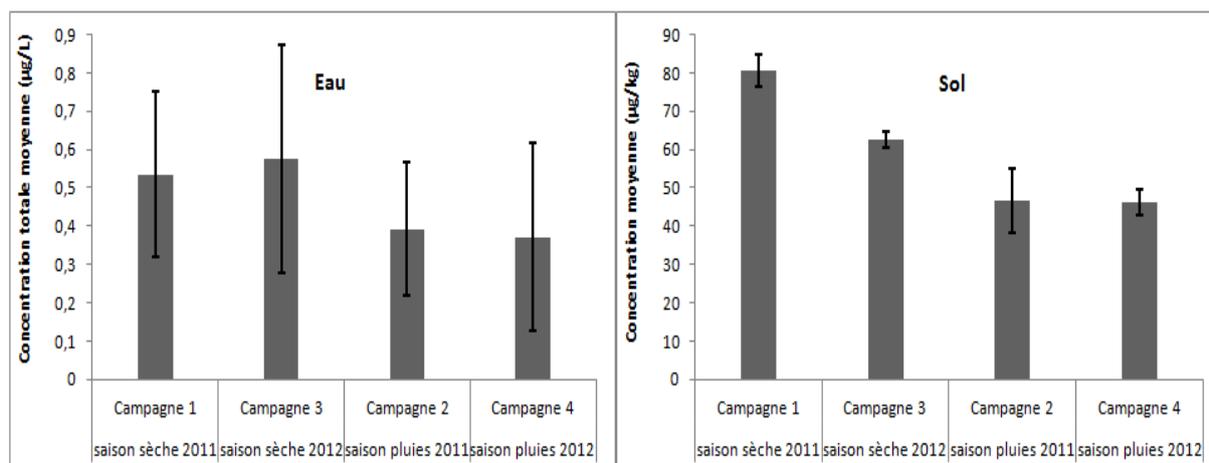


Figure 5-11. Concentrations totales de pesticides dans les eaux souterraines et les sols selon la campagne et l'année.

Dans les sols, une baisse significative des teneurs est observée entre les saisons sèches 2011 et 2012. Dans les eaux souterraines, les concentrations totales enregistrées entre ces deux saisons étaient relativement identiques.

De même, des teneurs analogues ont été obtenues entre les saisons des pluies 2011 et 2012 aussi bien pour les eaux souterraines que pour les sols.

Le nombre réduit des campagnes ne permet pas de dégager des tendances temporelles significatives.

2.3.2. Variations interannuelles des concentrations moyennes par matière active individuelle

Les concentrations moyennes des pesticides dans les eaux souterraines sont représentées sur la figure 5-12.

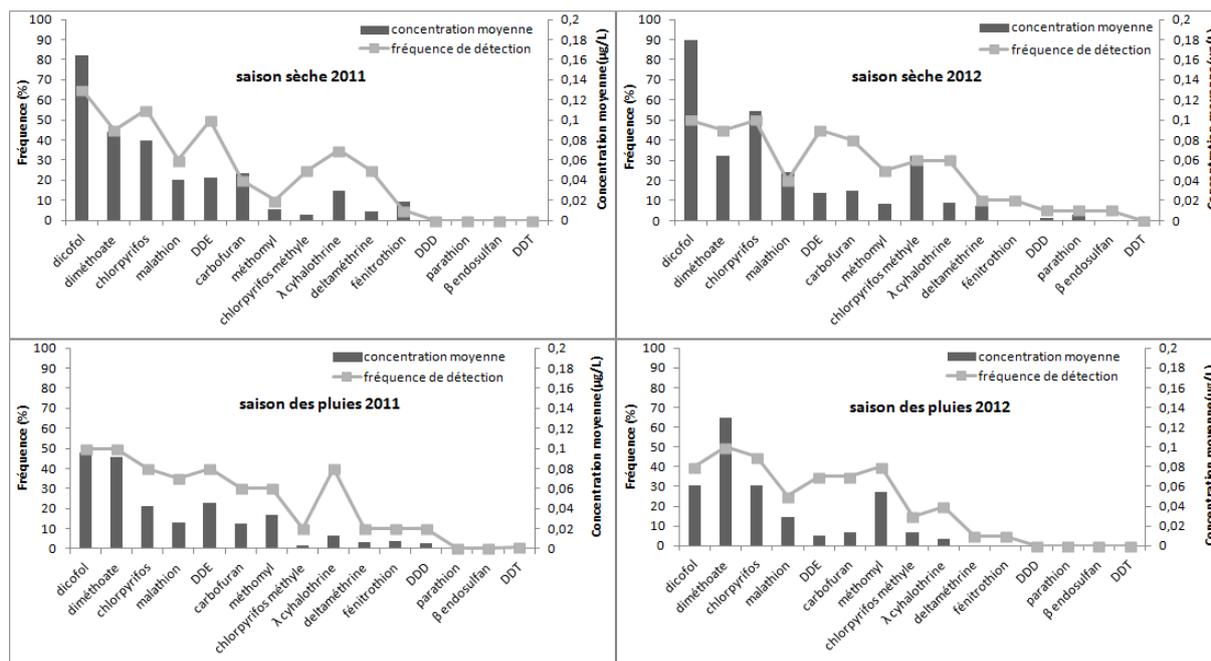


Figure 5-12. Concentrations moyennes et fréquences de détection des pesticides dans les eaux souterraines selon la campagne.

Les profils de concentrations sont similaires entre les saisons sèches 2011 et 2012. Toutefois, le nombre de molécules détectées durant la saison sèche 2011 était plus élevé que celui de 2012. Les teneurs, quant à elles, ont varié différemment en fonction des pesticides.

Ces constats sont aussi valables en comparant les saisons des pluies 2011 et 2012 (profils analogues, variations des teneurs pesticide-dépendantes) sauf pour le nombre de molécules détectées qui est resté stable sur les deux années.

Sur cette période, aucune tendance exacte ne peut être dégagée sauf pour le DDE qui a enregistré une tendance à la baisse.

Les observations faites pour les sols sont pratiquement les mêmes que pour les eaux souterraines (mêmes profils, variations des teneurs pesticide-dépendantes) (Figure 5-13). Toutefois, le nombre de molécules détectées n'a pas évolué de la même façon. En effet, le même nombre de pesticides a été détecté entre les saisons sèches 2011 et 2012 tandis que celui-ci était différent en comparant la saison des pluies 2011 (17 pesticides) à celle 2012 (14 pesticides).

Contrairement aux eaux souterraines, une évolution des teneurs vers la baisse a été enregistrée pour le DDE, le carbofuran et les endosulfans α et β sur les trois dernières campagnes.

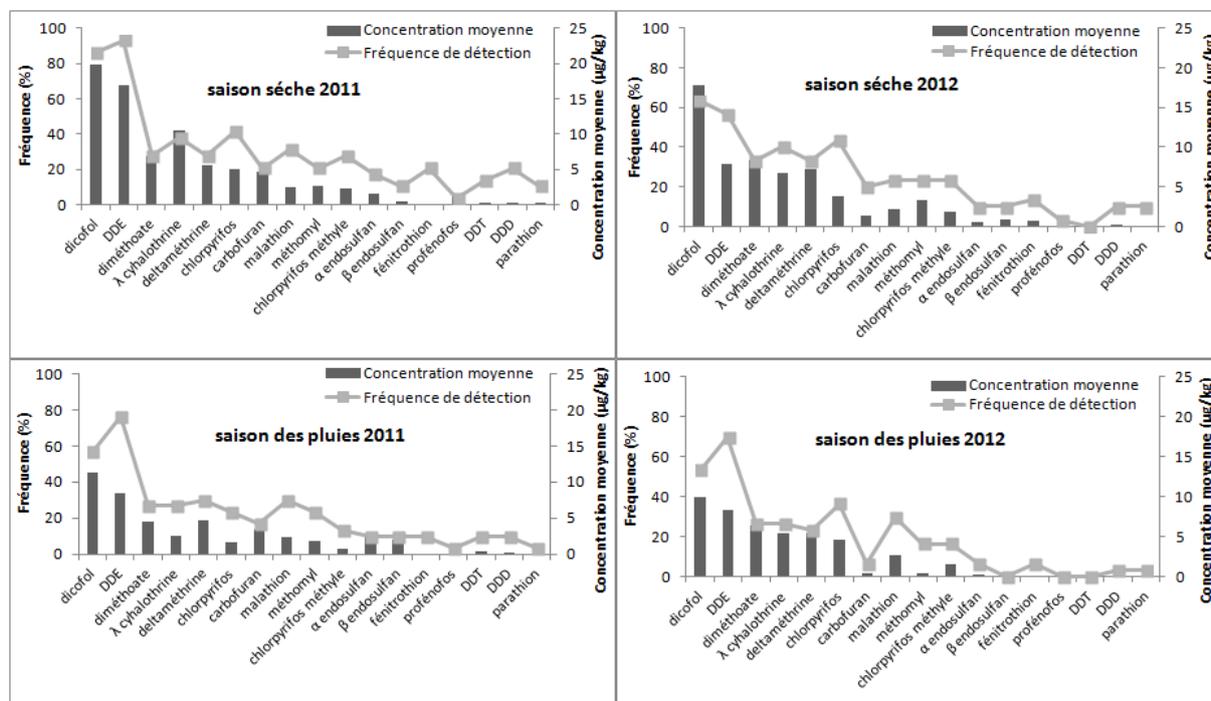


Figure 5-13. Concentrations moyennes et fréquences de détection des pesticides dans le sol selon la campagne.

En résumé, les profils de concentrations obtenus pour les sols et les eaux souterraines sur les deux années sont similaires quand on compare les saisons deux à deux. Le nombre de molécules détectées est resté quasiment le même.

Les variations des concentrations des pesticides dans les sols et les eaux souterraines étaient molécule-dépendantes et ne permettent de dégager aucune tendance sur les deux ans sauf pour le DDE. Ce dernier est un métabolite du DDT interdit de commercialisation et d'utilisation au Sénégal [258]. La tendance à la baisse constatée peut être interprétée comme le résultat d'une diminution ou d'une absence de l'utilisation du DDT. Les quantités retrouvées dans le sol proviendraient alors d'une application ancienne étant donné le caractère persistant de cette matière active.

2.4. Respect des normes de qualité dans les eaux souterraines

Les différents points de prélèvement investigués présentaient un nombre variable de substances détectées dont plusieurs peuvent faire l'objet concomitamment de dépassements de

la norme admise. Le tableau 5-1 donne la répartition des échantillons selon le nombre de substances détectées et de substances dépassant la norme de qualité dans les eaux souterraines.

Tableau 5-1. Répartition des échantillons selon le nombre de substances détectées ($C > 0$) et de substances dépassant la norme de qualité ($C > 0,1 \mu\text{g/L}$) dans les eaux souterraines.

Nombre de pesticides	Nombre d'échantillons			
	$C > 0$	%	$C > 0,1$	%
0	17	21	35	44
1	3	4	4	5
2	5	6	21	26
3	11	14	12	15
4	11	14	7	9
5	17	21	1	1
6	7	9	0	0
7	6	8	0	0
8	3	4	0	0

Ainsi, 79% des puits et forages présentaient au moins une substance à des niveaux détectables. En moyenne, quatre pesticides ont été détectés par échantillon positif. Le nombre maximal de pesticides détectés était de 8 et retrouvé dans 4% des points de prélèvement.

Des résultats similaires ont été rapportés par Traoré *et al.* en Côte d'Ivoire où 67% des 89 puits prospectés étaient contaminés par les produits phytosanitaires dont 82 % avec plus de quatre pesticides [40]. En France des pesticides ont été retrouvés au moins une fois dans 59% des points suivis [118] tandis qu'au Brésil, tous les échantillons d'eaux souterraines provenant d'une zone agricole contenaient au moins un des herbicides recherchés [256].

Selon la directive européenne 2006/118/EC, le respect des normes de qualité pour les pesticides dans les eaux souterraines est soumis à la vérification conjointe de deux conditions [142]:

- La concentration en résidus de pesticide totaux doit être inférieure à $0,5 \mu\text{g/L}$;
- La concentration en résidus par substance doit être inférieure à $0,1 \mu\text{g/L}$ à l'exception de quatre substances (aldrine, dieldrine, heptachlor et heptachlor époxyde) pour lesquelles la norme est de $0,03 \mu\text{g/L}$.

Le non respect de l'une et/ou de l'autre de ces conditions entraîne une non-conformité du point de prélèvement.

Les normes de qualité dans les eaux souterraines sont respectées pour 44% des points d'eau considérés (tableau 5-1). Environ 56 % des points de prélèvement présentaient au moins une substance dont la concentration moyenne est supérieure à la norme de qualité correspondante et 38% ne respectaient pas les normes de concentrations totales. En moyenne, une matière active a été retrouvée avec une teneur supérieure à la norme dans les échantillons positifs.

Ces résultats élevés sont en baisse par rapport à ceux rapportés par Cissé et *al.* où 100% des échantillons contenaient au moins des résidus d'une matière active à des concentrations supérieures aux normes citées plus haut [14]. Cette situation pourrait être expliquée par une légère amélioration dans les pratiques d'utilisation des pesticides. Mais l'hypothèse la plus probable est qu'elle est liée à une indisponibilité de certaines matières actives polluantes retrouvées dans les eaux souterraines lors des études antérieures. C'est le cas notamment du lindane et de l'endosulfan.

Le nombre de points de prélèvement ne répondant pas aux normes est beaucoup plus élevé que celui retrouvé en France, où seulement 18% des points suivis étaient non conformes dont 4% au titre de la concentration totale en pesticides [118].

Le tableau 5-2 dresse la liste des principales substances responsables des cas de non conformité dans les eaux souterraines.

Le dicofol avec 31% des points de mesure concernés est la première cause de non-conformité des eaux souterraines. Elle est suivie de près par le chlorpyrifos et le diméthoate avec 28 et 25% respectivement. Les autres matières actives causes de non-conformité non négligeables sont le méthomyl, le carbofuran, le DDE et le malathion avec 15, 15, 13 et 11% respectivement.

Cette situation est différente de celle rapportée par Dubois et *al.* en France, où l'essentiel des dépassements de normes était dû à l'atrazine déséthyle, principal métabolite de l'atrazine et dans une moindre mesure de l'atrazine elle-même, interdite d'usage depuis octobre 2003. Le glyphosate était la troisième cause de déclassement derrière l'atrazine et son métabolite. Sur les quinze pesticides les plus quantifiés cinq étaient interdits d'usage [118].

De même au Portugal, le pendiméthaline (13%), l'endosulfan (12%), l'atrazine (9%) et le chlorfenvinphos (7%) étaient les principaux pesticides responsables de non-conformité des eaux souterraines [255].

Pour les principales matières actives responsables de la pollution des eaux souterraines, les fréquences de citation par les maraîchers étaient supérieures à 6%. Ainsi, les résultats obtenus témoignent de l'impact de l'activité horticole sur la dégradation de la qualité des ressources en eaux souterraines.

Tableau 5-2. Principales substances responsables de non-conformité dans les eaux souterraines.

Nom du paramètre	En nombre	En %
dicofol	25	31
chlorpyrifos	22	28
diméthoate	20	25
méthomyl	12	15
carbofuran	12	15
DDE	10	13
malathion	9	11
λ -cyhalothrine	5	6
chlorpyrifos méthyle	2	3
fénitrothion	2	3
deltaméthrine	2	3
parathion	1	1

3. Contamination des produits horticoles

Cette étude a ciblé trois des spéculations les plus cultivées dans la zone des Niayes en termes de quantité produite et de surfaces emblavées mais aussi les plus consommées par les ménages urbains dakarois. Il s'agissait de la salade, de la tomate et du chou. Par rapport à ces trois légumes, une certaine spécialisation des sites a été notée bien que n'apparaissant pas forcément dans les résultats de l'enquête ce qui a constitué un inconvénient lors de la collecte des échantillons. C'est ainsi que nous avons constaté que la tomate a été cultivée sur tous les sites, la salade sur trois sites (Thiaroye, Cambérène et Malika) et le chou uniquement au niveau du site de Niaga.

3.1. Etude de la contamination en fonction de la spéculation

L'exploitation des données des analyses sur les quatre campagnes et sur l'ensemble des sites a fourni les résultats des niveaux de concentrations totales en résidus de pesticide des différents légumes représentés sur la figure 5-14.

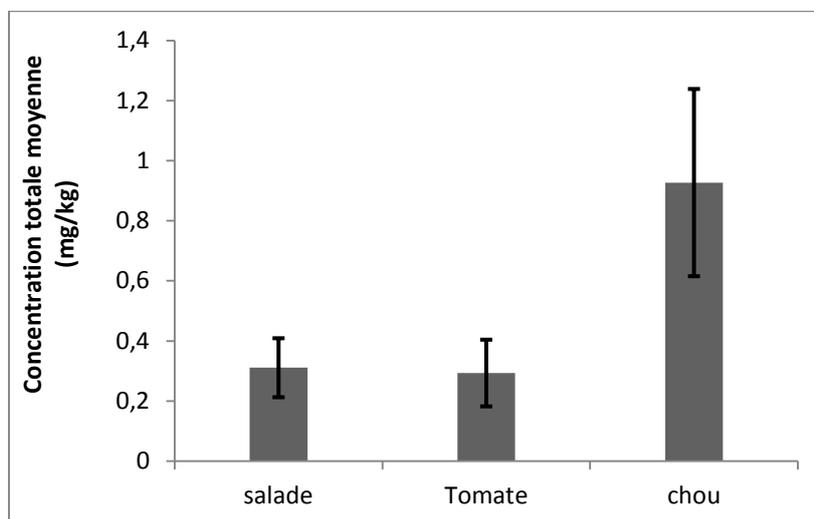


Figure 5-14. Concentrations totales en pesticides des différentes spéculations.

On remarque un niveau de contamination beaucoup plus élevé pour le chou par rapport à la salade et à la tomate (avec une différence significative). Ces deux dernières spéculations présentent, quant à elles, des niveaux de concentrations totales similaires.

Ces résultats s'expliquent par le fait que le chou est très sensible aux attaques de plusieurs insectes et pathogènes tels que *Myzus persicae*, *Pieris rapae* (L.), *Plutella xylostella*, *Spodoptera exigua* Hubner, *Phyllotreta striolata* et le mildiou [259, 260]. Ainsi, différentes matières actives sont utilisées seules ou en mélange pour contrôler les ravageurs du chou. Des résultats similaires ont été rapportés par Osman et *al.* en Arabie Saoudite où le chou était également le légume le plus contaminé [261]. Au Ghana, Bempah et *al.* ont rapporté des pourcentages de contamination de 18, 30 et 39% pour la salade, la tomate et le chou respectivement [51].

Les pourcentages de contamination et de dépassement des LMR sont représentés sur la figure 5-15 pour les différentes matières actives (ordre d'apparition correspondant à la somme de leurs concentrations moyennes calculées pour chaque spéculation sur l'ensemble des sites). Dans l'optique de pouvoir comparer aux LMR les résultats obtenus, il a été procédé à une sommation des concentrations de certaines matières actives apparentées telle que cela figure

dans les normes du codex alimentarius. C'est ainsi que $\Sigma\text{DDT} = \text{DDT} + \text{DDE} + \text{DDD}$ et $\Sigma\text{endosulfans} = \beta\text{ endosulfan} + \alpha\text{ endosulfan}$. Ce groupement ne sera fait que pour cette figure; dans la suite, les différents composés parents seront représentés séparément toujours selon le même ordre.

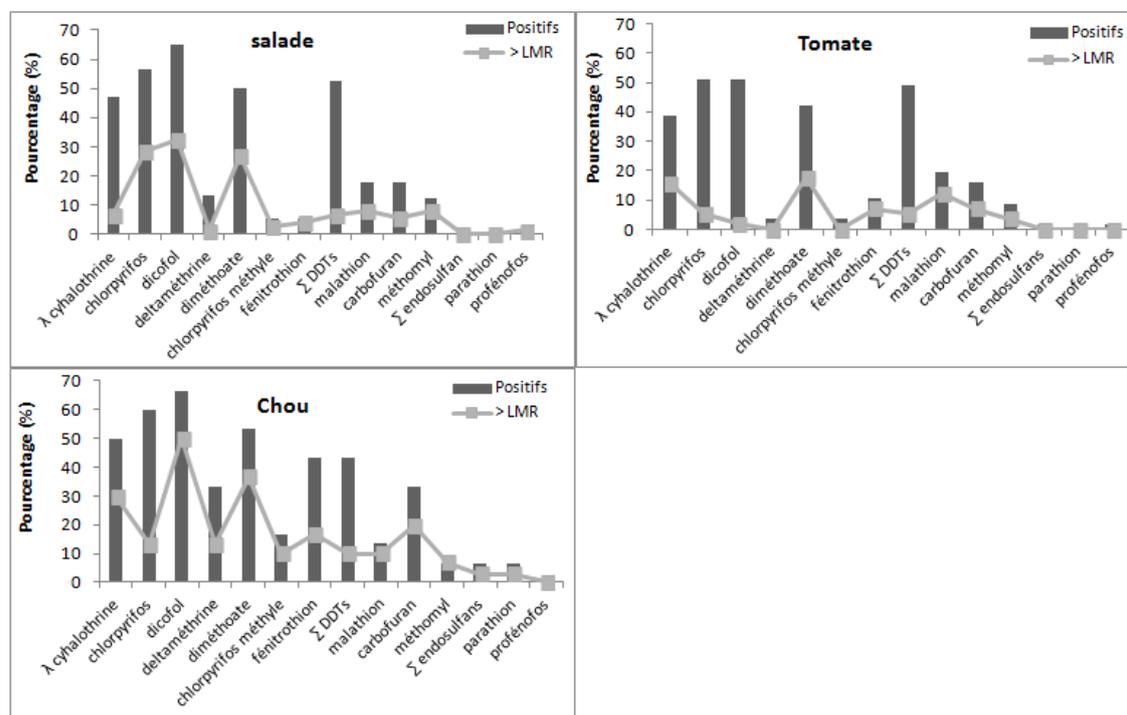


Figure 5-15. Pourcentage de contamination et de dépassement des LMR des différentes spéculations.

On peut observer que les matières actives responsables de la contamination des produits horticoles sont essentiellement le dicofol, le diméthoate, le chlorpyrifos, la λ -cyhalothrine et le DDT et ses métabolites principalement le DDE. Pour ces matières actives, le taux de détection minimal était de 30%. Les autres pesticides détectés avec des pourcentages non négligeables sont la deltaméthrine, le fénitrothion et le carbofuran dans le chou. Les taux de dépassement étaient variables en fonction de la spéculations; les échantillons de chou ont enregistré les valeurs les plus élevées et ceux de tomate les plus faibles. Le dicofol a enregistré le plus fort taux de dépassement dans la salade et le chou avec des taux 32 et 50% respectivement, tandis que dans la tomate c'est le diméthoate avec 18%.

Ces pesticides correspondent aux principaux contaminants détectés dans les sols. De plus, ils faisaient partie des pesticides les plus cités par les maraîchers (à l'exception du DDT) avec des fréquences de citation de 6, 15, 8 et 6% pour le dicofol, le diméthoate, le

chlorpyrifos et la λ -cyhalothrine respectivement. Ainsi les fréquences de détection et de dépassement constatées résulteraient probablement d'une forte utilisation de ces substances en particulier du dicofol, du diméthoate, du chlorpyrifos et de la λ -cyhalothrine.

Les pourcentages de contamination élevés par matière active laissent présager une présence concomitante de plusieurs matières actives dans un échantillon donné. Le nombre de pesticides quantifiés par échantillon est donné dans le tableau 5-3.

Tableau 5-3. Nombre de matières actives retrouvées par échantillon dans les différentes légumes.

Nombre de pesticide	Pourcentage d'échantillons		
	salade	tomate	chou
0	29	35	7
1	15	15,5	27
2	20	17	3
3	24	21	17
4	9	9	33
5	2,5	3,5	13

La distribution du nombre de pesticides retrouvés par échantillon diffère en fonction de la spéculation. Ainsi, au moins un résidu de matière active a été quantifié dans 65, 71 et 93 % des échantillons de tomate, de salade et de chou respectivement. Le nombre moyen de résidus de pesticide par échantillon était de 2, 2 et 3 pour les échantillons de salade, de tomate et de chou respectivement.

Une utilisation fréquente et régulière de différentes matières actives ou de formulations à base d'association de pesticides sur les cultures expliquerait les résultats obtenus.

Néanmoins, ces contaminations apparaissent comme étant plus faibles que celles rapportées du Pakistan par Latif et *al.* où tous les échantillons contenaient au moins un pesticide [204]. En Egypte, Farag et *al.* ont porté leurs investigations sur 132 échantillons de légumes et d'épices collectés au niveau des marchés locaux; des résidus de pesticide ont été détectés dans 72 échantillons [53]. Au Ghana, Bempah et *al.* ont rapporté des pourcentages de contamination de 75, 69 et 67% des échantillons de légumes provenant des supermarchés, des épiceries et des marchés respectivement [51].

Les teneurs moyennes retrouvées ont été analysées en fonction de l'appartenance des matières actives à un groupe chimique donné. La figure 5-16 donne la distribution des concentrations moyennes des quatre groupes dans les trois spéculations.

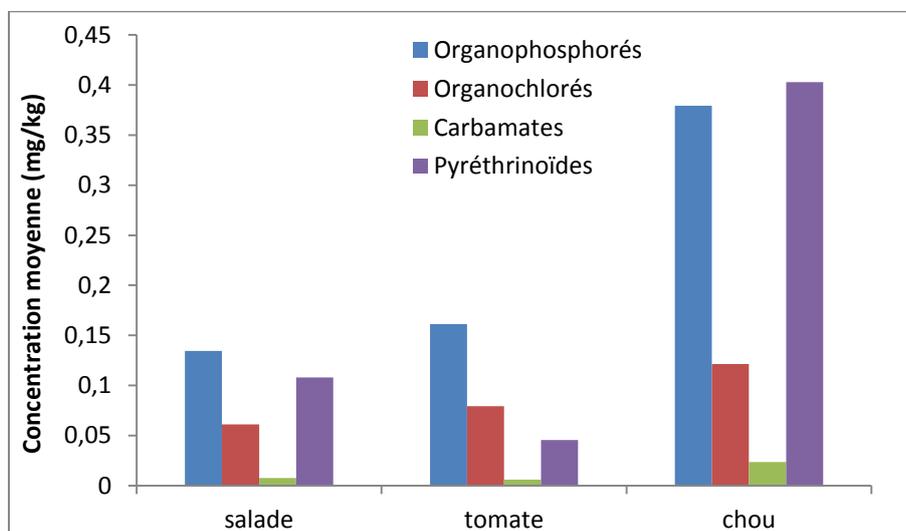


Figure 5-16. Distribution des concentrations moyennes des familles chimiques dans les légumes.

Les trois spéculations présentent des profils de contamination assez analogues avec une légère différence pour la tomate due à la teneur en pyréthriinoïdes qui était plus faible que celle des organochlorés. En fonction des concentrations moyennes dans les légumes, les familles chimiques suivent l'ordre de classification ci-après :

- dans la salade : organophosphorés > pyréthriinoïdes > organochlorés > carbamates ;
- dans la tomate : organophosphorés > organochlorés > pyréthriinoïdes > carbamates ;
- dans le chou : pyréthriinoïdes > organophosphorés > organochlorés > carbamates.

Dans la salade et le chou, les organophosphorés et les pyréthriinoïdes présentaient des teneurs relativement identiques, d'ailleurs plus élevées que celles des organochlorés et des carbamates. Dans la tomate, les organophosphorés ont été détectés avec des concentrations plus élevées que les autres groupes. Pour tous les légumes, les carbamates présentaient les valeurs de concentration les plus basses.

Les résultats obtenus sont globalement en accord avec ceux de l'enquête. Les organophosphorés avaient comptabilisé le plus de représentants parmi les pesticides déclarés par les maraîchers même si les teneurs retrouvées dans les sols étaient plus faibles que celles des organochlorés. Les demi-vies de la plupart des matières actives de cette famille sont plus

faibles que celles des organochlorés, ce qui peut expliquer l'accumulation de ces derniers dans le sol. Les teneurs en organophosphorés observées résulteraient, ainsi, d'une application récente de ces pesticides plus que d'une absorption racinaire.

Les pyréthrinoïdes, qui ne comptaient que deux représentants cités, ont été également retrouvés à de fortes concentrations surtout dans la salade et la tomate. L'utilisation fréquente et en quantité des pesticides de ce groupe et une absorption racinaire importante pourraient expliquer les concentrations retrouvées dans le sol.

La figure 5-17 représente les concentrations des différentes matières actives ayant été détectées au moins une fois dans une spéculation donnée.

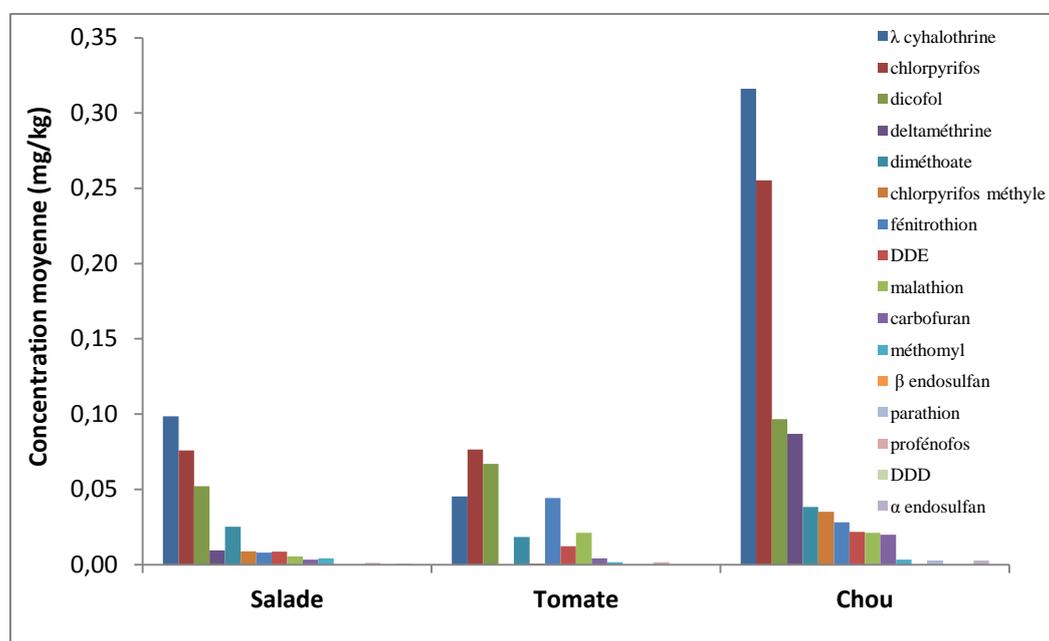


Figure 5-17. Concentrations moyennes en résidus de matière active des différentes spéculations.

Des profils de contamination analogues ont été notés entre le chou et la salade; celui de la tomate était légèrement différent comme cela a été noté précédemment. Le nombre de matières actives quantifiées était de 13 dans le chou et la salade contre 11 dans la tomate. Toutes les matières actives détectées dans la salade et la tomate ont été détectées dans le chou sauf le profénofos. Les niveaux de concentrations par pesticide du chou étaient beaucoup plus élevés que ceux des autres spéculations sauf pour le fénitrothion et le malathion dans la tomate. La concentration moyenne maximale dans le chou était de 0,32 mg/kg tandis qu'elle ne dépassait pas 0,1 mg/kg dans les autres spéculations. Pour les trois spéculations, la λ-

cyhalothrine, le chlorpyrifos, le dicofol et, dans une moindre mesure, le diméthoate ont été retrouvés avec les plus fortes concentrations. Comme nous l'avons déjà rappelé ci-dessus, ces molécules faisaient partie des plus citées par les maraîchers. Elles ont, aussi, enregistré des concentrations élevées dans le sol. Ainsi, la présence de leurs résidus à de fortes concentrations témoigne de leur application fréquente et de manière consistante.

Les teneurs trouvées pour le diméthoate sont plus faibles que celles rapportées par Sène en 2008 dans la zone des *Niayes* de Thiès (Mboro et Notto) qui étaient comprises entre 0,063 et 0,378 mg/kg pour les trois légumes avec des valeurs plus élevées pour le chou [15]. Cette même molécule a été retrouvée à des teneurs plus élevées dans le chou et dans plusieurs autres légumes aux cours d'autres travaux effectués en Arabie Saoudite et dans les îles de Trinidad et Tobago [261, 262].

Il en est de même pour le chlorpyrifos dont les teneurs sont inférieures à celles rapportées dans le chou et la tomate en Arabie Saoudite et au Pakistan [204, 261].

Pour le dicofol, les teneurs obtenues sont plus élevées que celles rapportées par Sène dans la tomate et le chou au niveau des *Niayes* centrales (région de Thiès) avec des concentrations variant entre 0,001 et 0,026 mg/kg [15]. En Arabie Saoudite, Osman et *al.* ont rapporté des teneurs de dicofol similaires dans la tomate mais plus élevées dans le chou [261].

Comparée aux travaux de Sène, les résultats obtenus suggéreraient une certaine différence dans les pratiques en matière de traitement phytosanitaire dans les différentes parties des *Niayes* qui proviendrait des spéculations cultivées. Le dicofol est un acaricide à large spectre d'activités, au coût faible et très efficace, ce qui pourrait expliquer son utilisation plus fréquente dans notre périmètre d'étude.

Pour la λ -cyhalothrine, les teneurs moyennes observées bien que élevées sont relativement similaires à celles rapportées aux cours d'essais contrôlés aux Etats Unis et en Europe de l'Ouest qui étaient comprises entre 0,01 et 0,67 mg/kg [263].

Il faut remarquer que le DDE qui était fréquemment retrouvé dans le sol à des concentrations assez élevées, n'est que faiblement présent dans les légumes. Cette situation est compréhensible dans la mesure où sa molécule mère, en l'occurrence le DDT, n'a pas été citée par les maraîchers. Ainsi, les teneurs retrouvées dans les légumes résulteraient certainement d'une absorption racinaire des résidus disponibles en quantité non négligeable dans les sols ou de l'arrosage avec de l'eau souterraine contaminée. Les teneurs moyennes du

DDE qui étaient de 0,022, 0,009 et 0,012 mg/kg dans le chou, la salade et la tomate respectivement sont similaires à celles retrouvées par Amoah et *al.* dans des échantillons de salade collectés sur les marchés au Ghana [264]. Elles étaient plus faibles que celles rapportées par d'autres auteurs [51, 261].

Les autres matières actives telles que le malathion, le fénitrothion, le chlorpyrifos méthyle, le profénofos, le DDD, l' α -endosulfan, le β -endosulfan, la deltaméthrine, le carbofuran et le méthomyl ont été retrouvées, en général, à des concentrations faibles dans les légumes sauf quelques exceptions. Elles concernent le malathion et le fénitrothion dans le chou et la tomate où les teneurs étaient assez élevées mais inférieures à celles rapportées dans la littérature [262]. Le carbofuran a, également, enregistré une teneur moyenne assez élevée dans le chou (0,02 mg/kg) mais qui est inférieure aux résultats rapportés par Latif et *al.* au Pakistan avec des teneurs comprises entre 0,01 et 0,39 mg/kg [204].

3.2. Etude de la contamination des légumes en fonction du site

Le nombre de matières actives retrouvées à des teneurs quantifiables par échantillon est donné dans le tableau 5-4. Il variait de zéro à cinq sur tous les sites sauf à Malika où un maximum de quatre a été obtenu. Au total, au moins un résidu de matière active a été retrouvé à des teneurs quantifiables dans 88, 74, 75 et 65% des échantillons de Niaga, de Thiaroye, de Cambérène et de Malika respectivement. Le nombre moyen de pesticides retrouvés par échantillon était de 1, 2, 3, 3 à Malika, Thiaroye, Niaga et Cambérène respectivement. Le site de Niaga a comptabilisé le plus fort pourcentage d'échantillons avec 4 et 5 résidus.

Les taux élevés d'échantillons contaminés ainsi que le nombre élevé de matières actives détectées en moyenne par échantillon au niveau du site de Niaga tiennent leur origine dans le fort traitement associé au chou, cultivé uniquement sur ce site de façon prédominante. Le fait que cette spéculation reçoit des quantités importantes de pesticides et forme la majorité des échantillons prélevés sur ce site explique les valeurs élevées obtenues.

Tableau 5-4. Répartition des échantillons (%) suivant le nombre de pesticides quantifiés et par site.

Nombre de pesticides	Sites			
	Niaga	Thiaroye	Cambérène	Malika
0	12	26	25	35
1	26	13	23	10
2	5	21	11	33
3	23	31	18	18
4	23	8	18	5
5	12	3	5	0

La figure 5-18 représente les concentrations moyennes des pesticides sur l'ensemble des spéculations par site.

Les profils de concentration par matière active sont relativement identiques pour les différents sites. Le nombre de molécules retrouvées à des teneurs quantifiables était de 13, 11, 12 et 8 à Niaga, Thiaroye, Cambérène et Malika respectivement. Par ailleurs, les concentrations moyennes des pesticides étaient, en général, plus élevées au niveau du site de Niaga qu'au niveau des autres sites. Le site de Malika a enregistré les teneurs les plus faibles. Les concentrations en pesticides retrouvées dans les légumes reflètent assez bien les pratiques des maraîchers en termes de traitements phytosanitaires. Dans notre situation, elles permettent de déduire que les pratiques étaient relativement uniformes dans la zone des *Niayes* de Dakar avec presque les mêmes types de matières actives retrouvées au niveau des différents sites. Les variations de teneurs observées d'un site à l'autre résideraient dans les quantités appliquées qui sont variables en fonction des spéculations cultivées.

Comme nous l'avons déjà souligné, au cours des différentes campagnes d'échantillonnage, nous avons pu constater une rotation plus importante des cultures au niveau des sites de Niaga et Thiaroye. Au niveau des sites de Cambérène et Malika, la principale spéculacion cultivée était la salade.

Les teneurs ici obtenues sont comparables à celles retrouvées dans les sols où le site de Niaga avait présenté les valeurs les plus élevées suivi du site de Thiaroye.

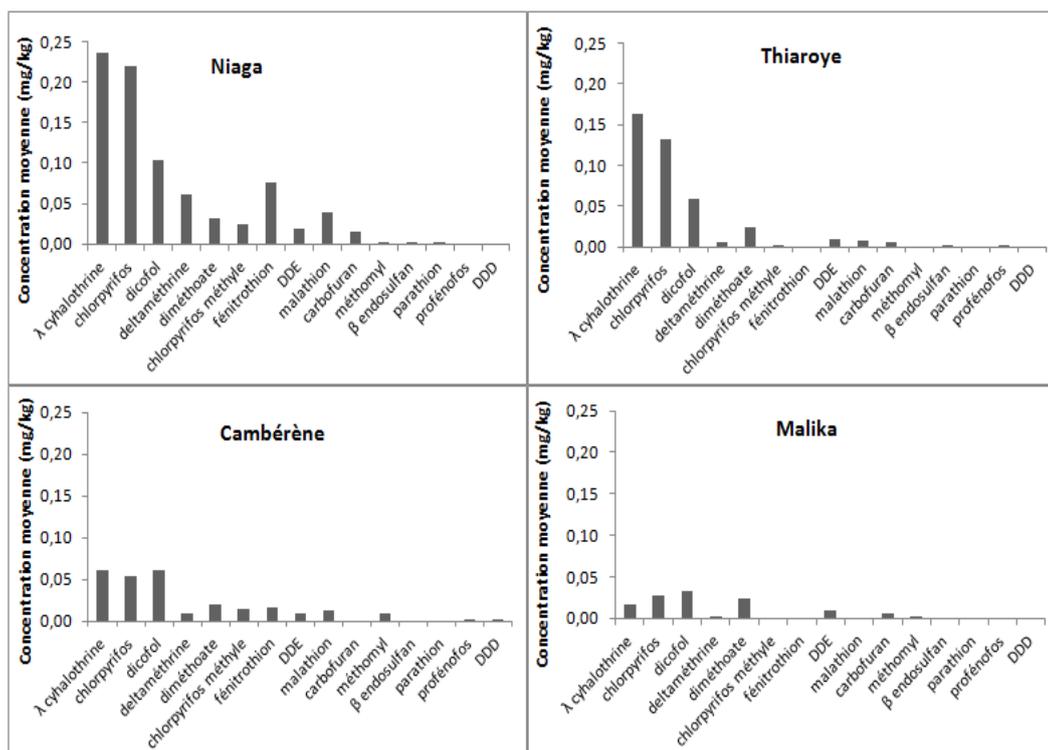


Figure 5-18. Concentrations moyennes des matières actives sur l'ensemble des spéculations en fonction du site.

3.3. Variations des niveaux de contamination selon la saison

Les concentrations moyennes des matières actives dans les légumes en fonction de la saison sont données dans le tableau 5-5.

On peut constater que sensiblement le même nombre de pesticides a été quantifié dans la salade et le chou sur les deux saisons. Pour la tomate, ce nombre est plus élevé en saison sèche.

Les teneurs des matières actives étaient, en général, plus élevées en saison sèche qu'en saison des pluies à l'exception de celle de la lambda cyhalothrine dans la tomate et le chou.

Tableau 5-5. Concentrations moyennes (mg/kg) des matières actives dans les différents légumes selon la saison.

Pesticide	Salade		Tomate		Chou	
	Saison sèche	Saison des pluies	Saison sèche	Saison des pluies	Saison sèche	Saison des pluies
λ cyhalothrine	0,101	0,099	0,033	0,057	0,272	0,382
chlorpyrifos	0,090	0,064	0,096	0,053	0,348	0,117
dicofol	0,058	0,048	0,096	0,034	0,110	0,076
deltaméthrine	0,007	0,012	0,000	0,000	0,113	0,048
diméthoate	0,028	0,022	0,020	0,016	0,038	0,040
chlorpyrifos méthyle	0,016	0,002	0,002	0,000	0,000	0,088
fénitrothion	0,015	0,001	0,056	0,030	0,035	0,018
DDE	0,009	0,008	0,016	0,008	0,019	0,022
malathion	0,002	0,009	0,039	0,002	0,035	0,000
carbofuran	0,003	0,004	0,004	0,003	0,026	0,011
méthomyl	0,007	0,002	0,003	-	0,002	0,005
β endosulfan	-	0,001	-	-	0,005	-
parathion	-	-	-	-	0,004	-
profénofos	0,002	-	-	-	-	-
DDD	-	0,001	-	-	-	0,004

Bien que l'épandage des pesticides soit plus important dans la pratique en saison des pluies du fait de la forte pression parasitaire [265], l'absence de lessivage en saison sèche explique les teneurs plus élevées obtenues.

La λ-cyhalothrine semble, néanmoins, être moins sensible au phénomène de lessivage. En effet, c'est un insecticide de contact très peu soluble dans l'eau, faiblement volatil ce qui pourrait expliquer leur forte adhésion aux plantes (gage d'une meilleure action de protection contre les ravageurs) [77].

3.4. Variations interannuelles des niveaux de contamination

Les teneurs moyennes en résidus de pesticide dans les légumes au cours des quatre campagnes sont données dans le tableau 5-6.

L'analyse des résultats montre que le nombre de molécules quantifiées est relativement égal sur les quatre campagnes pour la salade et le chou tandis qu'il a nettement varié dans la tomate. Pour cette dernière, seules 6 matières actives ont été retrouvées lors des saisons des pluies 2011 et 2012 contre 9 et 10 pour les saisons sèches 2011 et 2012 respectivement.

L'évolution des teneurs des matières actives dans les trois spéculations ne permet pas de déterminer des tendances sauf pour le DDE. Une évolution vers la baisse des concentrations a été retrouvée pour cette dernière sur les quatre campagnes. Ce résultat est comparable à celui retrouvé dans les sols.

Certaines molécules ont enregistré des tendances différentes selon la spéculation (cas de la λ -cyhalothrine dans le chou et la tomate). Ces résultats mettent en exergue les difficultés liées au suivi temporel des teneurs en pesticides en raison de la grande variabilité spatiale de la contamination et du nombre réduit des campagnes.

Tableau 5-6. Variations interannuelles des teneurs moyennes des matières actives dans les trois légumes.

Pesticide	Salade				Tomate				Chou			
	SS* 2011	SP** 2011	SS 2012	SP 2012	SS 2011	SP 2011	SS 2012	SP 2012	SS 2011	SP 2011	SS 2012	SP 2012
λ cyhalothrine	0,111	0,108	0,090	0,085	0,024	0,096	0,043	0,025	0,205	0,337	0,339	0,427
chlorpyrifos	0,062	0,031	0,117	0,094	0,093	0,030	0,100	0,080	0,371	0,194	0,324	0,040
dicofol	0,071	0,033	0,045	0,060	0,082	0,037	0,109	0,028	0,151	0,095	0,070	0,058
deltaméthrine	0,005	0,002	0,009	0,022	-	-	-	-	0,126	0,089	0,099	0,008
diméthoate chlorpyrifos méthyle	0,028	0,030	0,029	0,016	0,020	0,020	0,021	0,016	0,038	0,038	0,037	0,041
fénitrothion	0,032	-	-	0,004	0,003	-	-	-	-	0,162	-	0,015
DDE	0,030	0,002	-	-	0,048	-	0,065	-	0,005	0,015	0,065	0,021
malathion	0,013	0,012	0,005	0,003	0,023	0,016	0,008	0,006	0,034	0,043	0,005	0,007
carbofuran	0,007	0,008	0,002	0,012	0,057	0,005	0,021	-	0,061	-	0,010	-
méthomyl	0,006	0,007	-	-	0,011	-	-	0,005	0,036	0,011	0,016	0,010
β endosulfan	0,006	0,002	0,007	0,002	0,003	-	0,003	-	-	-	0,005	0,010
parathion	-	-	-	0,002	-	-	-	-	0,009	-	-	-
profénofos	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0,008	-
DDD	-	-	0,005	-	-	-	0,006	-	-	-	-	-
DDD	-	0,001	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

* Saison sèche ; ** Saison des pluies

4. Quantité de résidus de pesticide ingérable estimée par personne et par jour : EDI (Estimated Daily intake)

L'approche du risque d'exposition des populations aux pesticides par le biais des aliments ingérés doit tenir compte des habitudes alimentaires locales, de la teneur en résidus de pesticides de chacun des aliments vecteurs du risque conjuguées aux données sur la fréquence de la consommation de ces aliments et à l'importance significative accordée à l'aliment. La quantité maximale de résidus d'un pesticide pouvant être ingérée par jour et par personne est la somme des teneurs de chacun des aliments en résidus de ce pesticide y compris celle d'eau de boisson [266].

4.1. Base de calcul du risque

Dans les habitudes alimentaires sénégalaises, la consommation de légumes occupe une place relativement importante et atteint 50 kg/habitant/an. Ainsi, la connaissance de la contribution des aliments vecteurs comme l'eau, le chou, la tomate et la salade aux risques d'exposition de l'homme aux pesticides est très intéressante pour déterminer les stratégies d'intervention les plus efficaces pour diminuer ces risques.

Ne disposant pas de données statistiques officielles actualisées sur la consommation quotidienne moyenne des trois légumes de notre étude, nous avons utilisé celles fournies par Seck qui étaient 7 kg/habitant/an pour le chou, la tomate et la salade pour un poids moyen adulte de 60 kg [267].

La consommation journalière d'eau de boisson par personne dépend de l'activité physique (la durée et l'intensité des exercices), des conditions climatiques et du taux de transpiration. L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a estimé à 2,2 L d'eau de boisson la consommation quotidienne d'une femme adulte et à 2,9 L celle d'un homme dans les conditions normales [268]. Le Sénégal ne disposant pas de données officielles sur la consommation journalière d'eau de boisson par personne, nous avons considéré, dans cette étude, la valeur moyenne obtenue à partir des données de l'OMS soit $2,55 \text{ L} = (2,2 \text{ L} + 2,9 \text{ L})/2$.

L'ingestion maximale "ajustée" de résidus de pesticide par jour et par personne devrait être calculée en prenant en compte des facteurs de correction (lavage, épluchage, cuisson etc.) qui affectent les niveaux de résidus de pesticide dans les aliments de table [266]. En l'absence

de ces facteurs de correction au niveau local, l'ingestion quotidienne de résidus de pesticide a été évaluée sur la base de la consommation moyenne de chacun des aliments étudiés.

L'ingestion journalière estimée de résidus de pesticide EDI (Estimated Daily Intake) a été calculée pour chacun des pesticides de la manière suivante:

$$EDI_{\text{aliment}} (\mu\text{g}/\text{kg de poids corporel}/\text{jour}) = \text{NR} \times \text{QAI} \quad (5-1)$$

NR = Niveau de Résidus de pesticide dans l'aliment ingéré ($\mu\text{g}/\text{kg}$)

QAI = Quantité d'Aliments Ingérée (kg/kg de poids corporel/jour)

$$EDI_{\text{eau}} (\mu\text{g}/\text{kg de poids corporel}/\text{jour}) = \text{NR} \times \text{VEI} \quad (5-2)$$

NR = Niveau de Résidus dans l'eau ingérée ($\mu\text{g}/\text{L}$)

VEI = Volume d'Eau Ingérée (L/kg de poids corporel/jour)

$$EDI_{\text{Total}} (\mu\text{g}/\text{kg de poids corporel}/\text{jour}) = \sum_i EDI (\text{aliment}_i) + EDI_{\text{eau de boisson}} \quad (5-3)$$

4.2. Apport quotidien en résidus de pesticide

Les apports quotidiens en résidus de pesticide par aliment (salade, tomate, chou et eau de puits) sont présentés dans le tableau 5-7.

Tableau 5-7. Apports quotidiens en résidus de pesticide par chaque aliment (EDI) en $\mu\text{g}/\text{kg}$ poids corporel/jour.

Pesticide	EDI salade	EDI tomate	EDI chou	EDI eau Niaga	EDI eau Thiaroye	EDI eau Cambérène	EDI eau Malika
dicofol	0,016	0,021	0,031	0,006	0,008	0,002	0,002
diméthoate	0,008	0,006	0,012	0,003	0,008	0,002	0,003
chlorpyrifos	0,024	0,024	0,081	0,002	0,005	0,003	0,003
malathion	0,002	0,007	0,007	0,001	0,003	0,001	0,001
DDE	0,003	0,004	0,007	0,001	0,003	0,001	0,001
carbofuran	0,001	0,001	0,006	0,001	0,001	-	0,003
méthomyl	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
chlorpyrifos méthyle	0,003	-	0,011	0,003	-	-	-
λ -cyhalothrine	0,031	0,014	0,100	0,001	0,001	0,001	-
deltaméthrine	0,003	-	0,028	-	0,001	-	-
fénitrothion	0,003	0,014	0,009	0,001	-	-	-
DDD	-	-	-	-	-	-	-
parathion	-	-	0,001	-	-	-	-
β -endosulfan	-	-	-	-	-	-	-
DDT	-	-	-	-	-	-	-
profénofos	-	0,001	-	-	-	-	-
α -endosulfan	-	-	0,001	-	-	-	-

Les quantités quotidiennes de résidus de pesticide apportées par l'ensemble des aliments, somme des apports individuels par site, sont consignées dans le tableau 5-8. L'EDI de chaque pesticide pour une personne adulte de 60 kg consommant dans la journée les trois légumes et l'eau de puits de Niaga, de Thiaroye, de Cambérène ou de Malika varie de 0,001 à 0,147 $\mu\text{g}/\text{kg}$.

Afin d'examiner d'éventuels effets néfastes sur la santé, ces valeurs ont été comparées aux Doses Journalières Admissibles (D.J.A.) disponibles sur la base de données de l'UE [269].

Tableau 5-8. Apports quotidiens en résidus de pesticides par l'ensemble des aliments ($\mu\text{g}/\text{kg}$) comparés aux D.J.A. (en %)

Pesticide	Niaga		Thiaroye		Cambérène		Malika		DJA ($\mu\text{g}/\text{kg}$)
	EDI	% DJA	EDI	% DJA	EDI	% DJA	EDI	% DJA	
dicofol	0,075	3,7	0,076	3,8	0,071	3,5	0,071	3,5	2
diméthoate	0,029	2,9	0,033	3,3	0,028	2,8	0,029	2,9	1
chlorpyrifos	0,131	1,3	0,134	1,3	0,132	1,3	0,132	1,3	10
malathion	0,016	0,1	0,018	0,1	0,016	0,1	0,016	0,1	30
DDE	0,015	0,1	0,016	0,2	0,014	0,1	0,014	0,1	10
carbofuran	0,010	6,6	0,010	6,5	0,009	6,0	0,011	7,5	0,15
méthomyl	0,004	0,2	0,004	0,1	0,004	0,2	0,004	0,2	2,5
chlorpyrifos méthyle	0,017	0,2	0,015	0,1	0,015	0,1	0,014	0,1	10
λ cyhalothrine	0,146	2,9	0,147	2,9	0,147	2,9	0,146	2,9	5
deltaméthrine	0,031	0,3	0,032	0,3	0,031	0,3	0,030	0,3	10
fénitrothion	0,026	0,5	0,025	0,5	0,026	0,5	0,025	0,5	5
DDD	-	-	-	-	-	-	-	-	10
parathion	0,001	0,2	0,001	0,1	0,001	0,1	0,001	0,1	0,6
β endosulfan	-	-	-	-	-	-	-	-	6
DDT	-	-	-	-	-	-	-	-	10
profénofos	0,001	0,00	0,001	0,00	0,001	0,00	0,001	0,00	30
α endosulfan	0,001	0,01	0,001	0,00	0,001	0,00	0,001	0,00	6

La comparaison des résultats obtenus avec les DJA individuelles indique que le risque lié à la consommation des légumes et des eaux souterraines provenant des quatre sites est en général faible. Les pourcentages obtenus variaient entre 0,01 et 7,5%. Les pesticides ayant enregistré les pourcentages les plus élevés sont le carbofuran (6 à 7,5%), le dicofol (3,5-3,8%) et le diméthoate (2,8 à 3,3%). Pour les deux derniers, ces résultats relativement élevés s'expliquent par le fait qu'ils ont été fréquemment détectés à des concentrations élevées dans l'eau et les légumes. Le pourcentage élevé du carbofuran tient davantage à sa concentration dans l'eau qu'à celles dans les légumes et à sa DJA faible. Rappelons que ce pesticide appartient à la classe Ib de l'OMS (hautement dangereux).

Les quantités de résidus de pesticides ingérables estimées dans cette étude sont plus élevées que celles rapportées en Corée du Sud par Chun et Kang qui étaient de 0,001 µg/kg pour le carbofuran, 0,032 µg/kg pour le chlorpyrifos, 0,005 pour le chlorpyrifos méthyle et de 0,001 pour le fénitrothion [270]. Elles sont, cependant, similaires à celles retrouvées au Koweït par Sawaya et *al.* en 2000 [271].

Par ailleurs, les apports quotidiens en résidus de chlorpyrifos, de chlorpyrifos méthyle, de diméthoate, de malathion et de parathion par la tomate sont nettement inférieurs à ceux trouvés par Darko et Akoto au Ghana [272].

4.3. Approche globale du risque d'exposition

Dans l'approche précédente, nous avons raisonné par matière active individuelle. Or, on ne peut exclure une éventuelle sommation des effets liés à l'ingestion de faibles quantités de pesticides même si cela n'est pas encore démontré.

Par conséquent dans l'approche globale nous raisonnerons, non pas en terme de matière active individuelle, mais en termes de résidus totaux et de résidus par classe OMS.

Par ailleurs, dans l'approche précédemment appliquée, les consommations moyennes d'aliments ont été calculées sur la base de données de 1989 et correspondent à des moyennes nationales. Or, nous pensons que depuis, la consommation moyenne des trois légumes a augmenté surtout à Dakar eu égard à l'amélioration du niveau de vie. Par ailleurs, la consommation moyenne de légumes par habitant varie grandement entre ménages ruraux et urbains et entre les différents centres urbains. Les plus fortes consommations par habitant sont attendues à Dakar pour des raisons économiques.

Dans cette nouvelle approche, nous avons fixé les consommations moyennes de salade, de tomate et de chou à 8, 13 et 5 kg/habitant/an sur la base d'un petit sondage fait sur 10 ménages dakarois.

Les résultats obtenus à partir de cette approche sont présentés dans le tableau 5-9.

Tableau 5-9. Part des différentes classes OMS (en %) dans les apports quotidiens en résidus de pesticides totaux (EDI en µg/kg).

Pesticides	Niaga		Thiaroye		Cambéréne		Malika	
	EDI	%	EDI	%	EDI	%	EDI	%
Pesticides Ia	0,001	0,1	0,001	0,1	0,001	0,1	0,001	0,1
Pesticides classe Ib	0,014	2,7	0,014	2,5	0,013	2,6	0,016	3,0
Pesticides classe II	0,384	73,3	0,389	72,9	0,380	73,9	0,380	73,6
Pesticides classe III	0,108	20,7	0,112	21,0	0,104	20,3	0,104	20,1
Pesticides obsolètes	0,017	3,2	0,018	3,4	0,016	3,2	0,016	3,1
Résidus totaux	0,524	100	0,533	100	0,515	100	0,516	100

Comme on peut le remarquer, les quantités de résidus de pesticides totaux et par classe OMS ingérables estimées sont pratiquement du même ordre de grandeur d'un site à l'autre.

Les quantités de résidus de pesticides par classe OMS ingérables ont été rapportées aux quantités de résidus totaux. L'on se rend compte que pour les quatre sites environ 73% des quantités de résidus totaux ingérables correspondent aux pesticides de la classe II de l'OMS (modérément dangereux). Les pesticides de la classe Ib (hautement dangereux) et de la classe O (obsolète) représentent environ 3% des quantités ingérables chacun.

Donc près de 80% des quantités de résidus de pesticides ingérables par personne et par jour correspondent aux résidus des trois premières classes de pesticides selon l'OMS. Cette observation montre que le risque lié à l'exposition des populations aux aliments et à l'eau contaminés est bien réel.

5. Discussion générale

Si la grande variabilité des teneurs entre points de prélèvement limite la portée des conclusions sur les comportements spatio-temporels des matières actives, nous pouvons toutefois émettre quelques éléments de discussion sur la base de tendances observées au cours de cette étude.

Des profils de contamination relativement similaires ont été retrouvés au niveau des quatre sites étudiés, pour chacun des 3 compartiments (eaux souterraines, sols et légumes). Cette similitude indique des pratiques d'utilisation des produits phytosanitaires uniformes sur ces quatre sites. Cette situation est compréhensible dans la mesure où les résultats des enquêtes avaient révélé que les principales sources d'informations des maraîchers étaient leurs collègues. Ce faisant, on peut imaginer que l'information circule de bouche à oreille au sein d'un même site mais aussi entre les différents sites par l'intermédiaire de maraîchers habitant les mêmes quartiers.

Malgré ces similitudes, les teneurs en résidus de pesticides restent variables d'un site à l'autre. Ainsi, le site de Thiaroye a enregistré les concentrations en résidus de pesticides les plus élevées dans les eaux souterraines tandis que dans le sol et les légumes le site de Niaga a présenté les teneurs les plus fortes. Ces résultats peuvent être expliqués par les types de spéculations cultivées au niveau des différents sites, spéculations sur lesquelles des quantités plus ou moins importantes de pesticides ont probablement été appliquées. En effet, au cours des différentes campagnes d'échantillonnage, nous avons pu constater une rotation plus importante des cultures au niveau des sites de Thiaroye et Niaga. Les maraîchers de ces sites alternaient les cultures de chou, de tomate ou de salade avec celles d'autres spéculations (aubergines, gombo, carottes et oignons). Contrairement à ces deux sites, la salade était la principale et parfois la seule spéculation cultivée au niveau des sites de Cambérène et Malika. Une autre hypothèse a trait aux caractéristiques géomorphologiques et à la profondeur de la nappe phréatique qui peuvent varier de façon plus ou moins importante d'un site à l'autre. En effet comme on l'a vu dans le chapitre 3, plusieurs types de sols coexistent dans la zone des *Niayes* de Dakar (sols minéraux bruts d'apport, sols ferrugineux tropicaux non lessivés, sols minéraux à pseudogley) [147]. Ces sols sont caractérisés par des capacités d'infiltration et de rétention plus ou moins faibles en fonction de leur teneur en matières organiques et minérales. De plus, la nappe phréatique affleurante dans les cuvettes peut atteindre plus de 15 m de profondeur dans les zones élevées.

Sur le plan des familles chimiques associées aux pesticides, les organochlorés ont présenté les plus fortes concentrations dans les sols tandis que les organophosphorés étaient présents avec les teneurs les plus élevées dans les eaux souterraines et les légumes. Ces résultats s'expliquent par les propriétés physicochimiques différentes de ces groupes et par les quantités de matières actives appliquées. Les organochlorés sont caractérisés, de façon générale, par leur caractère persistant qui les prédispose à rester longtemps dans le sol où ils ont une capacité plus ou moins importante à s'adsorber sur les particules. Ainsi, ce n'est qu'en cas de forte application qu'on pourra les détecter en quantité dans les eaux souterraines, comme cela semble être le cas dans notre étude. Certains organophosphorés parmi ceux de cette étude présentent une solubilité relativement élevée dans l'eau (diméthoate et malathion) et ont un assez fort potentiel de lixiviation (diméthoate, $GUS > 1,8$). De fait, même lorsqu'ils sont appliqués en quantité moindre que les organochlorés ou les pyréthriinoïdes, ils peuvent être responsables de contamination des eaux souterraines avec des niveaux assez élevés.

En dehors des sols, les organophosphorés ont été retrouvées à des teneurs plus élevées dans les autres matrices sur presque tous les sites. Ce résultat témoigne d'une utilisation importante et récente des pesticides de ce groupe chimique, et ce d'autant plus qu'ils sont pour la majorité caractérisés par une faible rémanence et sont biodégradables [244].

Dans les trois matrices, les concentrations retrouvées en saison sèche étaient légèrement plus élevées que celles enregistrées en saison des pluies sauf pour quelques matières actives.

Pour les sols et les légumes, les teneurs saisonnières retrouvées semblent logiques, dans la mesure où les phénomènes de ruissellement, d'infiltration pour le sol et de lessivage pour les plantes qui ont lieu en saison des pluies peuvent entraîner une bonne partie des résidus présents à leur surface. Il s'y ajoute que l'humidité du sol peut constituer un facteur favorisant la dégradation de certaines matières actives. Des observations similaires ont été faites par d'autres auteurs [257, 48].

Dans les eaux souterraines, les phénomènes d'infiltration et de lixiviation qui entraînent les pesticides en profondeur sont plus importants durant la saison des pluies. Ainsi, les teneurs trouvées pour les matières actives ayant une mobilité relativement élevée dans le sol ne sont pas surprenantes. Leur application importante immédiatement suivie d'une pluie abondante peut entraîner un transport rapide de grandes quantités dans les eaux souterraines.

A contrario, les autres matières actives présentent une mobilité faible et donc mettront plus de temps pour atteindre la nappe phréatique. Ainsi, en cas de pluie diluvienne, on peut assister à une baisse des concentrations de ces pesticides du fait d'une dilution trop importante. Pareille situation a été rapportée par Gonçalves et al. (2007), qui ont constaté, au cours de leur programme de monitoring, une chute des concentrations de pesticides consécutive à des périodes de fortes pluies entre octobre et mi-novembre. D'autres auteurs ont, cependant, rapporté une situation inverse avec des concentrations plus élevées en saison des pluies [256, 235, 234, 158].

Par ailleurs, le nombre de molécules détectées dans les sols était plus important que celui retrouvé dans les eaux souterraines et les légumes. Cette situation s'explique par le fait que le sol est directement exposé, contrairement aux autres matrices (en particulier les eaux souterraines). Il s'y ajoute que certains pesticides sont incorporés directement au sol ou y sont déposés sous forme de granulés (carbofuran).

Certaines molécules ont été retrouvées à de fortes concentrations aussi bien dans les eaux souterraines que dans les sols et les légumes. Cette situation traduit leur forte utilisation au niveau des sites étudiés, notamment pour certaines d'entre elles dont les propriétés physicochimiques (faible solubilité dans l'eau, K_{OC} élevé, faible mobilité) ne plaident pas en faveur d'une lixiviation importante. La forte présence des molécules à faible potentiel de lixiviation peut être également expliquée par l'existence de chemins préférentiels qui a été suggéré comme un mécanisme important de mouvement des pesticides vers les profondeurs du sol et par conséquent de contamination de la nappe phréatique [253].

D'autres molécules retrouvées à des concentrations élevées dans les sols et les légumes ont enregistré de faibles teneurs dans les eaux souterraines. Inversement, des molécules ayant enregistré des concentrations relativement faibles dans le sol ont été retrouvées avec des teneurs assez élevées dans les eaux souterraines. Cette situation trouve son explication dans les propriétés physicochimiques des différentes molécules. Les pesticides du groupe des pyréthrinoïdes, par exemple, sont généralement caractérisés par des coefficients d'adsorption supérieurs à 5000 les classant parmi les pesticides à mobilité extrêmement faible [60]. Par contre, les carbamates présentent une bonne solubilité dans l'eau et des K_{OC} faibles les faisant figurer parmi les molécules très mobiles. Ils sont donc de potentiels polluants des eaux souterraines [251, 252].

Des trois légumes étudiés, le chou a présenté un pourcentage d'échantillons contaminés et des niveaux de contamination plus élevés que la salade et la tomate. En effet, ce légume est très sensible aux attaques de plusieurs insectes et pathogènes tels que *Myzus persicae*, *Pieris rapae* (L.), *Plutella xylostella*, *Spodoptra exigua* Hubner, *Phyllotreta striolata* Fabricius et le mildiou [259, 260]. Ainsi, différentes matières actives sont utilisées seules ou en mélange pour contrôler les ravageurs du chou comme en atteste le nombre moyen de résidus retrouvé par échantillon qui était de 3 contre 2 pour la salade et la tomate. Des résultats similaires ont été rapportés au Ghana et en Arabie Saoudite [51, 261].

Afin de mettre en exergue l'influence de l'utilisation des produits phytosanitaires sur la contamination environnementale, nous avons mis en parallèle les fréquences de citation de l'enquête et les fréquences de détection et les concentrations moyennes obtenues lors de la première campagne (Tableau 5-10). En effet, cette dernière a été faite en même temps que l'enquête et les résultats alors obtenus sont censés refléter le mieux les pratiques d'utilisation que ne le seraient ceux sur l'ensemble des quatre campagnes. Sur 15 molécules citées par les maraîchers et recherchées lors des analyses, 9 étaient présentes dans les eaux souterraines, 13 dans les sols et 10 dans les légumes. Ces résultats témoignent de l'influence de la pratique maraîchère sur la contamination de l'environnement par les pesticides dans la zone des Niayes de Dakar. Les molécules qui ont été également les plus citées sont celles qui ont été les plus fréquemment détectées (avec des fréquences de plus de 20% des échantillons de sol). Par exemple, le diméthoate et le dicofol qui avaient enregistré des fréquences de citations de 6 et 15% ont été détectés dans 28 et 86% des échantillons de sol respectivement. Le taux de détection faible du diméthoate en comparaison avec celui du dicofol s'explique par les différences de propriétés physico-chimiques en particulier de leur demi-vie dans le sol. En effet, le diméthoate a une demi-vie de 7 jours dans le sol tandis que celle du dicofol est estimée à 45 jours (Chapitre 4, Tableau 4-1). Les pesticides les moins fréquemment cités ont présenté de faibles fréquences de détection.

Tableau 5-10. Fréquences de citation et de détection et concentrations moyennes des matières actives étudiées.

Matière active	Enquête fréquence de citation (%)	Analyses					
		Eau		Sol		Légumes	
		fréquence de détection (%)	concentration moyenne (µg/L)	fréquence de détection (%)	concentration moyenne (µg/kg)	fréquence de détection (%)	concentration moyenne (mg/kg)
dicofol	6	65	0,16	86	19,9	41	0,092
diméthoate	15,4	45	0,09	28	6,81	25	0,027
chlorpyrifos	8	55	0,08	41	4,94	36	0,137
malathion	7,3	30	0,04	31	2,39	14	0,033
DDE	nc*	50	0,04	93	16,85	23	0,021
carbofuran	6,5	20	0,05	21	4,69	16	0,014
méthomyl	6,4	10	0,01	21	2,59	5	0,004
chlorpyrifos méthyle	nc	25	0,01	28	2,3	5	0,015
λ cyhalothrine	6,2	35	0,03	38	10,43	25	0,1
deltaméthrine	3,8	25	0,01	28	5,63	7	0,028
fénitrothion	5,3	5	0,02	21	0	11	0,031
DDD	nc	0	nd**	21	0,32	0	nd
parathion	2,1	0	nd	10	0,22	0	nd
α endosulfan	4,5	0	nd	17	1,45	0	nd
β endosulfan	4,5	0	nd	10	0,51	2	0,002
DDT	nc	0	nd	14	0,26	0	nd
heptachlor	2,3	0	nd	0	nd	0	nd
profénofos	3,3	0	nd	3	1,15	0	nd
lindane	nc	0	nd	0	nd	0	nd
α lindane	nc	0	nd	0	nd	0	nd
aldrin	0,7	0	nd	0	nd	0	nd

* non citée; ** non détectée

Conclusion

L'agriculture urbaine est d'une importance capitale dans les pays en voie de développement du fait de ses nombreuses fonctions alimentaires, économiques, sociales et environnementales. Cependant, elle connaît de nombreuses difficultés liées à l'insécurité foncière en raison de la concurrence avec le bâti et aux problèmes d'eau. A ces problèmes fondamentaux vient s'ajouter la pression parasitaire exercée sur les cultures. Tous ces facteurs conjugués entraînent une diminution de la production et conséquemment des revenus des maraîchers. Ainsi, se pose une question de survie pour ces derniers qui doivent trouver des solutions à ces contraintes. Si la résolution des problèmes fonciers et hydriques n'est généralement pas à la portée du commun des maraîchers, il en est autrement pour la prise en charge des questions de parasitisme. La solution repose sur l'application massive de produits phytosanitaires, parfois prohibés, et qui, à terme, pose des problèmes environnementaux et sanitaires. Dans ce contexte, les objectifs de notre étude étaient de tenter de répondre à la problématique suivante: les pratiques d'utilisation des pesticides ont-elles un impact sur la qualité des ressources environnementales dans la zone des *Niayes*? La consommation des produits horticoles et des eaux souterraines de cette zone comporte-t-elle un risque pour les populations?

Dans cette optique, nous avons articulé ce travail autour de deux axes de recherche principaux. Le premier axe a consisté à mener des investigations sur les pratiques d'utilisation des produits phytosanitaires dans la zone des *Niayes* de Dakar par la réalisation d'enquêtes de terrain. Le deuxième axe a consisté à faire des analyses d'échantillons de diverses matrices environnementales (sol, eau, légumes) afin d'en déterminer les niveaux de contamination.

Les résultats des enquêtes ont mis en évidence l'application de diverses matières actives appartenant aux familles des organophosphorés, des organochlorés, des carbamates et des pyréthrinoïdes sur une variété de spéculations dont les plus cultivées étaient la salade, le chou et la tomate. Les pesticides appliqués ne sont pas généralement homologués par le Comité Sahélien des Pesticides; certains d'entre eux sont, par ailleurs, des polluants organiques persistants et donc interdits d'utilisation au Sénégal, qui a ratifié la convention de Stockholm. Les non conformités recensées dans cette enquête concernent également les méthodes d'application des pesticides qui ne respectaient pas les règles prescrites par les BPA. En effet, les pesticides sont appliqués selon des fréquences et des quantités fixées de façon arbitraire. De même, les outils d'application et de dosage, les conditions de stockage et les méthodes d'élimination des emballages ne sont pas adaptés. Comparés aux résultats rapportés dans la zone des *Niayes* il y a une décennie, nos résultats montrent une très faible évolution des

pratiques de management des produits phytosanitaires malgré les efforts de sensibilisation menés par les autorités publiques appuyées par les ONG.

La question qui se pose dès lors est de savoir si ces mauvaises pratiques d'utilisation des pesticides ont eu un impact négatif sur la qualité des ressources environnementales et dans quelle mesure.

Répondre à cette question requiert la collecte et l'analyse d'échantillons de diverses matrices environnementales pour déterminer les teneurs des pesticides. Dans le cadre de cette étude, les pesticides ciblés ont été ceux appliqués actuellement sur les cultures. A ceux-là s'ajoutent les pesticides anciennement utilisés et aujourd'hui interdits mais connus pour leur caractère rémanent, ainsi que leurs métabolites. Les matrices ciblées sont le sol, l'eau de la nappe phréatique et les produits horticoles. Ainsi, des plans d'échantillonnage ont été établis et déroulés sur quatre campagnes ayant eu lieu alternativement en saison sèche (Novembre 2010-Janvier 2011 et Mai 2012) et en saison des pluies (Aout-Septembre 2011 et Septembre 2012) sur une période de deux ans. Ceci a abouti à la collecte de 80 échantillons d'eaux souterraines, 119 de sol et 175 de légumes sur les sites de Niaga, de Thiaroye, de Cambérène et de Malika retenus pour cette étude.

Afin d'évaluer les niveaux de contamination, une méthodologie allant de l'extraction à l'analyse des 21 produits phytosanitaires retenus dans cette étude a été développée. Tout d'abord, le choix des méthodes d'extraction a reposé essentiellement sur les données de la littérature et sur leur disponibilité au laboratoire. En combinant ces deux paramètres, nous avons choisi l'extraction liquide-liquide, l'extraction au soxhlet et la méthode QuEChERS pour l'extraction des 21 pesticides dans l'eau, le sol et les légumes respectivement. Ensuite, les pesticides ont été répartis en deux groupes d'analyse sur la base de leurs propriétés physicochimiques (thermolabilité, polarité) et des limites de détection obtenues dans la littérature. Le premier groupe constitué de 18 molécules a été analysé par CPG/SM tandis que les trois molécules restantes formant le deuxième groupe ont été analysées par CLHP/DAD.

Puisque des méthodes d'analyse des deux groupes de pesticides n'étaient pas décrites dans la littérature, nous avons adapté des protocoles existants aux impératifs de notre étude. Ces protocoles ont été validés suivant les paramètres de justesse, de répétabilité, de linéarité et de limites de détection et de quantification. Les taux de recouvrement obtenus pour l'extraction liquide-liquide, l'extraction au soxhlet et la méthode QuEChERS sont compris dans la norme (70 à 120%) fixée par la commission européenne. Les méthodes sont

généralement très sensibles avec des limites de détection en CPG/SM descendant jusqu'à 0,013 ppb pour la LLE et 1,1 ppb pour l'extraction au soxhlet. En CLHP/DAD la sensibilité de la méthode permettait de descendre jusqu'à 0,09 ppb dans l'eau et 7,13 ppb dans le sol.

Ces méthodes validées ont été appliquées à l'analyse des échantillons de sol, d'eau et de légumes. Ces derniers étaient constitués de salade, de tomate et de chou qui étaient les principales spéculations cultivées dans la zone d'étude mais aussi les plus consommées à Dakar.

Les résultats montrent des niveaux de contamination environnementale élevés de la zone des *Niayes* avec la détection de presque toutes les molécules actuellement appliquées. En effet sur 21 molécules recherchées, 17 ont été retrouvées dans le sol et 15 dans les eaux souterraines et les légumes. Par ailleurs, la détection de matières actives identiques dans les trois compartiments témoigne des échanges importants entre ces milieux, et en particulier entre l'eau souterraine et le sol.

Les quatre sites ont présenté des profils de contamination analogues pour les trois matrices sur les quatre campagnes. Ce résultat met en exergue une certaine homogénéité des pratiques dans la zone des *Niayes* de Dakar.

Dans toutes les matrices, les molécules ayant été détectées à des fréquences élevées sont celles qui avaient enregistré des fréquences de citation d'au minimum 6%. Ceci témoigne de l'influence des pratiques d'utilisation sur la contamination des ressources environnementales. Les concentrations retrouvées étaient variables en fonction des sites et des matrices. Ainsi, les niveaux de contamination du sol et des légumes les plus élevés ont été retrouvés au niveau du site de Niaga tandis que les eaux souterraines de Thiaroye étaient les plus chargées en résidus de pesticides. Certaines matières actives ont été retrouvées en quantité importante dans les trois matrices indépendamment de leurs propriétés physicochimiques. Cette situation traduit leur application massive au niveau des différents sites. Cette hypothèse est corroborée par les résultats de l'enquête qui ont attribué à ces molécules des fréquences de citation élevées. Par ailleurs, nous avons également retrouvé des molécules à des teneurs élevées dans le sol et/ou dans les légumes, mais à des teneurs faibles dans les eaux souterraines (ainsi que la situation inverse). Ce constat est à relier aux propriétés physicochimiques des pesticides concernés, gouvernant aussi les comportements des matières actives en saison sèche et en saison des pluies. Les teneurs trouvées étaient, généralement, plus faibles au cours de cette dernière dans les trois matrices.

Sur le plan des familles chimiques associées aux pesticides, les organochlorés ont présenté les plus fortes concentrations dans les sols tandis que les organophosphorés étaient présents avec les teneurs les plus élevées dans les eaux souterraines et les légumes. Ces résultats s'expliquent par les propriétés physicochimiques différentes de ces groupes et par les quantités de matières actives appliquées.

Les teneurs retrouvées dans les eaux souterraines et les légumes ont été comparées aux normes internationales existantes. Près de 56% des points d'eau ont présenté au moins une substance dont la concentration moyenne est supérieure à la norme de qualité correspondante et 38% ne respectaient pas la norme de concentration totale. Pour les légumes, des pourcentages de non-conformité variant entre 58 et 76% selon les sites ont été obtenus. En moyenne, une matière active était présente à une teneur supérieure à la norme sur l'ensemble des échantillons.

La consommation de ces aliments et de l'eau renfermant des teneurs élevées de pesticides génèrent des risques sanitaires importants pour la population. Pour vérifier cette assertion, nous avons déterminé dans cette étude les apports quotidiens en résidus de pesticide des trois légumes et de l'eau des puits dans une ration alimentaire sénégalaise suivant deux approches.

La première approche était basée sur des données de consommation de 1989 et les apports quotidiens en résidus ingérables étaient calculés par pesticide pris individuellement. Les résultats obtenus ont montré que les quantités de résidus ingérables estimées représentaient une petite proportion des DJA des pesticides correspondant à un risque faible. Toutefois, les proportions obtenues pour certaines molécules ne sont pas négligeables. C'est le cas du carbofuran (6 à 7,5%) qui est hautement toxique, du dicofol (3,5-3,8%) et du diméthoate (2,8 à 3,3%) qui sont modérément dangereux.

Les données que nous avons utilisées dans cette approche représentent une moyenne nationale. Or, on sait que la consommation en légumes varie dans une large mesure entre ménages ruraux et urbains et entre les différents centres urbains. Les plus fortes consommations par habitant sont attendues à Dakar pour des raisons économiques.

Ainsi, la deuxième approche est basée sur des données plus récentes résultant d'un sondage limité à 10 ménages dakarois. De plus, les quantités de résidus ingérées ne sont plus considérées par pesticide, mais par pesticides totaux et par classe OMS. Cette approche a

montré que pour les quatre sites près de 80% des quantités de résidus de pesticide ingérables par personne et par jour correspondent aux résidus des trois premières classes de pesticides (extrêmement dangereux, hautement dangereux et modérément dangereux) selon l’OMS. Cette observation souligne le risque potentiel lié à l’exposition des populations à l’eau et aux aliments contaminés, si l’on considère la sommation des effets des matières actives.

Cette situation mérite l’attention des décideurs politiques et requiert la prise d’un certain nombre de mesures pour rationaliser l’utilisation des produits phytosanitaires et ainsi en limiter les risques d’exposition. Ces actions se déclinent sous plusieurs aspects:

- Renforcement de la réglementation sur la production et l’importation des pesticides réputés hautement dangereux et non pris en charge par les conventions internationales de manière à réduire sensiblement leur disponibilité;
- Dotation de l’administration sénégalaise et en particulier de la Commission Nationale de Gestion des Produits Chimiques (CNGPC) de pouvoirs de coercition, de ressources humaines et matérielles nécessaires pour le contrôle du respect des dispositions légales, réglementaires et normatives;
- Evaluation des actions de sensibilisation, d’information et de formation conduites jusqu’ici de façon à pouvoir mieux les adapter aux groupes cibles;
- Développement et promotion de la recherche d’alternatives à l’utilisation des pesticides chimiques. En cela, la gestion intégrée des cultures bien comprise et correctement appliquée peut contribuer à de bons résultats avec un impact minimal sur l’environnement. De même, des études ont rapporté une activité insecticide assez intéressante des huiles essentielles des plantes aromatiques de la flore locale qui pourraient constituer une alternative intéressante [34];

Dans la continuité de ce travail, il serait intéressant d’approfondir cette étude en réalisant d’autres campagnes de prélèvement au niveau des sites actuels afin de dégager plus nettement l’évolution temporelle de la contamination par les produits phytosanitaires. L’élargissement à d’autres sites de la zone étudiée permettrait, par ailleurs, de confirmer l’homogénéité des pratiques.

Vu les niveaux de contamination enregistrés dans la zone des Niayes, il semble pertinent de poursuivre les investigations sur l’ensemble du territoire sénégalais afin d’identifier les zones à haut risque encore non identifiées. Nous pensons surtout à la vallée du fleuve Sénégal où l’agriculture est menée de façon plus intensive que dans la zone des Niayes.

Cette région regorge, par ailleurs, d'importantes réserves d'eau superficielle alimentant une bonne partie du pays dont Dakar. Cette zone fournit, également, l'essentiel des tonnages en riz consommés dans les régions de Saint Louis et Louga et qui est l'aliment de base au Sénégal.

D'un point de vue académique, il serait intéressant de mener des études de dégradation ou de biodégradation in situ des produits phytosanitaires pour identifier l'ensemble de leur métabolites, qui devraient également être pris en compte dans l'évaluation de la contamination (et en particulier les métabolites les plus toxiques). Ces études de dégradation et de biodégradation pourraient également servir à développer des méthodes de remédiation de la contamination des différents milieux.

Références bibliographiques

- [1] A. Diop, *Enjeux urbains et développement territorial en Afrique contemporaine*, Paris: Karthala, 2008.
- [2] ANSD, «Urbanisation galopante : 42 % des Sénégalais vivent dans les villes,» Agence Nationale de la Statistique et de la Démographie, 2009. [En ligne]. Available: <http://www.demarches.gouv.sn/ressource>. [Accès le 17 10 2013].
- [3] D. Gaye et A. Diagne, *Le Sénégal face aux défis de la pauvreté, les oubliés de la croissance*, Paris: Karthala, CRES, CREPOS, 2008.
- [4] FAO, «Agriculture urbaine et sécurité alimentaire,» Food and Agriculture Organization, 03 06 2005. [En ligne]. Available: <http://www.fao.org/newsroom>. [Accès le 17 10 2013].
- [5] M. Armar-Klemesu, «Urban agriculture and food security, nutrition and health,» chez *Growing Cities, Growing Food, Urban Agriculture on the Policy Agenda*, DSE, 2000.
- [6] O. Argenti, «Food for the cities: food supply and distribution policies to reduce urban food insecurity,» FAO, Rome, 2000.
- [7] A. Mbaye, «Production des légumes à Dakar: importance, contraintes et potentialités,» chez *Agriculture urbaine en Afrique de L'ouest*, Ottawa, ed. O. Smith, International Development Research Centre, 1999, pp. 56-66.
- [8] K. A. Kidd, H. A. Bootsma et R. H. Hesslein, «Biomagnification of DDT through the benthic and pelagic food webs of Lake Malawi, East Africa: Importance of trophic level and carbon source,» *Environmental Science and Technology*, vol. 35, pp. 14-20, 2001.
- [9] M. J. Cerejeira, P. Viana, S. Batista, T. Pereira, E. Silva, M. J. Valerio, A. Silva, M. Ferreira et A. M. Silva-Fernandes, «Pesticides in Portuguese surface and ground waters,» *Water Research*, vol. 37, pp. 1055-1063, 2003.
- [10] G. Lemaire, B. Terouanne, P. Mauvais, S. Michel et R. Rahmani, «Effect of organochlorine pesticides on human androgen receptor activation in vitro,» *Toxicol.*

- Appl. Pharmacol.*, vol. 196, p. 235–246, 2004 .
- [11] A. Scheyer, Développement d'une méthode d'analyse par CPG/MS/MS de 27 pesticides identifiés dans les phases gazeuse, particulaire et liquide de l'atmosphère, PhD, Strasbourg: Université Louis Pasteur, 2004.
- [12] C. Sattler, H. Kächele et G. Verch, «Assessing the intensity of pesticide use in agriculture,» *Agriculture, Ecosystems and Environment*, vol. 119, n°3, pp. 299-304, 2006.
- [13] PAN, «Document d'information sur la gestion des pesticides au Sénégal,» Pesticide Action Network Africa, Dakar, 2006.
- [14] I. Cissé, A. A. Tandia, S. T. Fall et E. S. Diop, « Usage incontrôlé des pesticides en agriculture urbaine et périurbaine : cas de la zone des Niayes au Sénégal,» *Cahiers d'études et de recherches francophones/Agriculture*, n°12, pp. 181-186, 2003.
- [15] M. Sène, Pratiques d'utilisation des pesticides et teneurs en résidus des produits horticoles dans la zone des Niayes de Mboro : effets éventuels sur la santé publique. Thèse de pharmacie, Dakar: UCAD, 2008.
- [16] C. S. Wade, L'utilisation des pesticides dans l'agriculture périurbaine et son impact sur l'environnement: étude menée dans la région de Thiès. Thèse de pharmacie, Dakar: UCAD, 2003.
- [17] ANSD, «Les indicateurs clés sur le Sénégal,» Agence Nationale de la Statistique et de la démographie, 2013. [En ligne]. Available: http://www.ansd.sn/senegal_indicateurs. [Accès le 05 2013].
- [18] ISRA, «Plan stratégique dans la zone des Niayes du Sénégal,» Institut Sénégalais de Recherches Agricoles, Dakar, 1996.
- [19] UN, «World urbanization prospects: the 2003 revision,» Department of Economic and Social Affairs: Population Division, United nation, 2003.
- [20] UN-Habitat, «The state of African cities: a framework for addressing urban challenges

- in Africa,» United Nations Human Settlements Programme, 2008.
- [21] ANSD, «Situation économique et sociale de la région de Dakar en 2006,» Service régional de la statistique et de la démographie de Dakar, Agence Nationale de la statistique et de la démographie, Dakar, 2007.
- [22] DPS, «Situation économique et sociale du Sénégal,» Ministère de l'économie et des finances, Dakar, Sénégal, 2003.
- [23] IRAM, «Les grandes orientations de la politique agricole de l'UEMOA,» Union Economique et Monétaire Ouest Africaine, Ouagadougou, 2002.
- [24] L. J. A. Mougeot, «Urban agriculture: definition, presence, potentials and risks,» chez *Growing Cities, Growing Food, Urban Agriculture on the Policy Agenda*, N. Bakker, D. M., G. S., S. K. U. et d. Z. H., Édés., Feldafing Germany, 2000, pp. 1-42.
- [25] P. Moustier et A. Fall, «Les dynamiques de l'agriculture urbaine: caractérisation et évaluation,» chez *Développement durable de l'agriculture urbaine en Afrique francophone: Enjeux, concepts et méthodes*, CIRAD et CRDI, 2004.
- [26] O. B. Smith, « Overview of urban agriculture and food security in West African cities. In *Advances in crop-livestock integration in West African cities*, ed. I. S. ITC (Gambie), CRDI (Canada), pp. 17-36.,» 2002.
- [27] N. Rachel, «The impact of urban agriculture on the household and local economies,» chez *Growing cities, growing food: urban agriculture on the policy agenda, a reader on urban agriculture*, Feldafing, Allemagne, Bakker, N. et al., 2000.
- [28] H. D. Zeeuw, S. Guendel et H. Waibel, «The integration of agriculture in urban policies,» chez *Growing cities, growing food: urban agriculture on the policy agenda, a reader on urban agriculture*, Feldafing, Allemagne, N.E.A. Bakker, 2000.
- [29] UNEP, «Facing the facts: Assessing the vulnerability of Africa's water resources to environmental change,» United Nations Environment Programme, 2000.
- [30] G. Hussain et A. J. Al-Saati, «Wastewater quality and its reuse in agriculture in Saudi

- Arabia,» *Desalinisation*, n°123, pp. 241-251, 1999.
- [31] FAO, «Agriculture et eau: produire avec moins d'eau,» Food and Agriculture Organization, Rome, 2002.
- [32] Z. W. Kundzewicz, L. J. Mata, N. Arnell, P. Döll, B. Jiménez, K. Miller, T. Oki, Z. Sen et I. Shiklomanov, «The implications of projected climate change for freshwater resources and their management,» *Hydrol. Sci. J.*, vol. 53, n°1, pp. 3-10, 2008.
- [33] J. Alcamo, M. Flörke et M. Märker, « Future long-term changes in global water resources driven by socio-economic and climatic changes,» *Hydrol. Sci. J.* , vol. 52, n°2, pp. 247-275, 2007.
- [34] G. Mawussi, Bilan environnemental de l'utilisation de pesticides organochlorés dans les cultures de coton, café et cacao au Togo et recherche d'alternatives par l'évaluation du pouvoir insecticide d'extraits de plantes locales contre le scolyte du café, Toulouse: Université de Toulouse, 2008.
- [35] O. S. Fatoki et R. O. Awofolu, «Methods for selective determination of persistent organochlorine pesticide residues in water and sediments by capillary gas chromatography and electron-capture detection,» *Journal of Chromatography A* , vol. 983, p. 225–236, 2003 .
- [36] A. Thiam et M. B. Sagna, «Monitoring des pesticides au niveau des communautés à la base. Rapport régional Afrique,» PAN Africa, Dakar, Senegal, 2009.
- [37] PAN et IPEN, «Etude sur l'interdiction de l'endosulfan dans les Etats du CILSS,» Pesticide Action Network-Afrique, Dakar, 2008.
- [38] S. Badarou et Y. Coppieters, «Intoxications alimentaires dues à l'endosulfan : mise en place d'un système de notification et de prise en charge au Bénin,» *Environnement risques & santé*, vol. 8, n°2, pp. 133-136, 2009.
- [39] R. Naima, K. Asmae, A. Sanae, S. Abdelmjid et B. Rachida S, «Facteurs prédictifs de gravité de l'intoxication aux pesticides: Expérience du Centre Antipoison du Maroc,» *Annales Toxicologique Analytique*, vol. 21, n°2, pp. 79-84, 2009.

- [40] S. K. Traoré, M. Koné, A. Dembélé, P. Lafrance, P. Mazellier et P. Houenou, «Contamination de l'eau souterraine par les pesticides en régions agricoles en Côte d'Ivoire (centre, sud et sud ouest),» *Journal Africain des Sciences de l'Environnement*, vol. 1, pp. 1-9, 2006.
- [41] M. A. Kishimba, L. Henry, H. Mwevura, A. J. Mmochi, M. Mihale et H. Hellar, «The status of pesticide pollution in Tanzania,» *Talanta*, vol. 64, p. 48–53, 2004.
- [42] L. Henry et M. A. Kishimba, «Levels of pesticide residues in the Southern Lake Victoria and its Basin, Tanzania,» *Tanz. J. Sc.*, vol. 29, pp. 78-89, 2003.
- [43] H. Mwevura, Study on the levels of organochlorine pesticide residues from selected aquatic bodies of Tanzania, Tanzania: University of Dar es Salaam, 2000.
- [44] K. Edoh, Etude des conditions de réutilisation du Florisil pour la purification des extraits lors du dosage des pesticides dans l'eau et les denrées alimentaires, Lomé: Université de Lomé, 1991.
- [45] A. U. Nwankwoala et O. Osibanjo, «Baseline levels of selected organochlorine pesticides in surface waters in Ibadan (Nigeria) by electron capture gas chromatography.,» *Sci.Total Environ.*, vol. 119, p. 179–90, 1992.
- [46] W. J. Mavura et P. T. Wangila, «Distribution of pesticide residues in various lake matrices: water, sediment, fish and algae, the case of lake Nakuru, Kenya,» Arusha, Tanzania, 2004.
- [47] P. Ssebugere, J. Wasswa, J. Mbabazi, S. A. Nyanzi, B. T. Kiremire et J. A. M. Marco, «Organochlorine pesticides in soils from South-western Uganda,» *Chemosphere*, vol. 78, p. 1250–1255, 2010.
- [48] J. A. O. Oyedele, A. O. Ogunfowokan, N. Torto et M. S. Akanni, «Determination of organochlorine pesticides in the agricultural soil of Oke-Osun farm settlement, Osogbo, Nigeria,» *Environ. Monit. Assess.*, vol. 177, pp. 51-61, 2011.
- [49] F. Assogba-Komlan, P. Anihouvi, E. Achigan, R. Sikirou, A. Boko, C. Adje, V. Ahle, R. Vodouhe et A. Assa, «Pratiques culturales et teneur en éléments antinutritionnels (nitrates et pesticides) du *Solanum macrocarpum* au sud du Bénin,» *African Journal of*

- Food Agriculture Nutrition and development*, vol. 7, pp. 1684-5374, 2007.
- [50] S. B. Dem, J. M. Cobb et D. E. Mullins, «Pesticide residues in soil and water from four cotton growing areas of Mali, West Africa,» *Journal of Agricultural, Food and Environmental* , vol. 1, pp. 134-152, 2007.
- [51] K. C. Bempah, A. Buah-Kwofie, E. Enimil, B. Blewu et G. Agyei-Martey, «Residues of organochlorine pesticides in vegetables marketed in Greater Accra Region of Ghana,» *Food Control* , n°25, pp. 537-542, 2012.
- [52] A. Adeyeye et O. Osibanjo, «Residues of organochlorine pesticides in fruits vegetables and tubers from Nigerian market,» *Sci. Total Environ.*, vol. 231, pp. 227-233, 1999.
- [53] R. S. Farag, M. S. Abdel Latif, A. E. Abd El-Gawad et S. M. Dogheim, «Monitoring of pesticide residues in some Egyptian herbs, fruits and vegetables,» *International Food Research Journal* , vol. 18, pp. 659-665 , 2011.
- [54] I. E. M. Omar, «Quantification des résidus de pesticide sur la tomate et le poivron et l'étude de la dégradation de difenoconazole sous l'effet de photo-oxydants atmosphériques à l'interface solide /gaz,» Université de Reims, Champagne-Ardenne, Ph.D, 2010.
- [55] P. Manual, Crop Protection Publication, 10e edition éd., London, UK: British Crop Protection Council, The Royal Society of Chemistry, 1995.
- [56] R. Calvet, E. Barriuso, P. Benoit, C. Bedos, M. Charnay et Y. Coquet, Les pesticides dans le sol: Conséquences agronomiques et environnementales, Paris: Editions France Agricoles, 637 p, 2005.
- [57] T. Bidleman, «Atmospheric processes: Wet and dry deposition of organic compounds are controlled by their vapour-particle partitioning,» *Environmental Science and Technology*, n°22, pp. 361-367, 1988.
- [58] M. Voltz et X. Louchart, «Les facteurs-clés de transfert des produits phytosanitaires vers les eaux de surface. 31 ème Congrès du Groupe français des pesticides, Lyon, mai 2001 dans Ingénieries, 154 p.,» 2001.

- [59] J. Weber, G. Wilkerson et C. Reinhardt, «Calculating pesticide sorption coefficient (Kd) using selected soil properties,» *Chemosphere*, n°55, pp. 157-166, 2004.
- [60] P. J. McCall, R. L. Swann, D. A. Laskowski, S. M. Unger, S. A. Vrona et H. J. Dishburger, «Estimation of chemical mobility in soil from liquid chromatographic retention times,» *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 24, pp. 190-195, 1980.
- [61] M. Majewski et P. Capel, *Pesticides in the atmosphere, distribution, trends, and governing factors*, Chelsea, Michigan: Ann Arbor Press, 1995.
- [62] K. B. Woodburn, J. Delfino et S. C. Rao P, «Retention of hydrophobic solutes on reverse-phase liquid chromatography supports: correlation with solute topology and hydrophobicity indices,» *Chemosphere*, vol. 24, pp. 1037-1046, 1992.
- [63] A. Sabljic, «Predictions of the nature and strength of soil sorption of organic pollutants by molecular topology,» *J. Agric. Food Chem.*, n°32, pp. 243-246, 1984.
- [64] E. Barriuso et C. R., «Soil type and herbicides adsorption,» *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*, n°46, pp. 117-128, 1992.
- [65] C. Beigel et L. Di Pietro, «Transport of triticoconazole in homogeneous soil columns: Influence of non equilibrium sorption,» *Soil Science Society of American Journal*, vol. 63, p. 1077–1086, 1999.
- [66] C. G. Enfield et S. R. Yates, «Organic chemical transport in groundwater,» chez *Pesticides in the soil environment: Processes, impacts, and modeling*, H. Cheng, Éd., Madison, Wis., Soil Science Society of America, 1990, pp. 271-302.
- [67] I. Madrigal-Monarez, «Rétention de pesticides dans les sols des dispositifs tampon enherbés et boisés : Rôle des matières organiques,» *Thèse de Doctorat Agronomie de l'Institut National Agronomique Paris-Grignon*, p. 218 p, 2004.
- [68] D. Gustafson, «Groundwater Ubiquity Score: A simple method for assessing pesticide leachability,» *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 8, pp. 339-357, 1989.
- [69] M. Ariaz-Estevez, E. Lopez-Periago, E. Martinez-Carballo, J. Simal-Gandara, J. Mejuto et L. Garcia-Rio, «The mobility and degradation of pesticides in soils and the pollution

- of groundwater resources,» *Agric. Ecosyst. Environ.*, n°123, pp. 247-260, 2008.
- [70] N. Song, L. Chen et H. Yang, «Effect of dissolved organic matter on mobility and activation of chlorotoluron in soil and wheat,» *Geoderma*, n°146, pp. 344-352, 2008.
- [71] A. Siczec, U. Kotowska, J. Liepec et A. Nosalewicz, «Macro-porosity and leaching of atrazine in tilled and orchard loamy soils,» *Chemosphere*, n°70, pp. 1973-1978, 2008.
- [72] M. Mora, M. C. Hermosin et J. Cornejo, «Mobility of terbacil as influenced by soil characteristics,» *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, n°66, pp. 149 -161, 1997.
- [73] A. Conrad, O. Dedourge, R. Cherrier, M. Couderchet et S. Biagianti, «Leaching of terbumeton and terbumeton-desethyl from mini-columns packed with soil aggregates in laboratory conditions,» *Chemosphere*, n°65, pp. 1600-1609, 2006.
- [74] A. Walker, M. Rodriguez-Cruz et M. Mitchell, « Influence of ageing of residues on the availability of herbicides for leaching,» *Environ. Pollut.*, n°133, pp. 43-51, 2005.
- [75] F. Van den Berg, R. Kubiak, W. G. Benjey, M. S. Majewski, S. R. Yates, G. L. Reeves, J. H. Smelt et A. M. A. Van der Linden, «Emission of pesticides into the air,» *Water Air Soil Pollut.*, vol. 115, pp. 195-210, 1999.
- [76] D. E. Glotfelty, M. M. Leech, J. Jersey et A. W. Taylor, «Volatilization and wind erosion of soil surface applied atrazine, simazine, alachlor and toxaphene,» *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, vol. 37, pp. 638-643, 1989.
- [77] E. Schreck, «Influence des modes d'entretien du sol en milieu viticole sur le transfert des pesticides vers les eaux d'infiltration – Impact sur les lombriciens,» Ph.D, Université de Toulouse, Toulouse, 2008.
- [78] C. Tixier, M. Sancelme, S. Aït-Aïssa, P. Widehem, F. Bonnemoy, A. Cuer, A. Truffaut et H. Veschambre, «Biotransformation of phenylurea herbicides by a soil bacterial strain, *Arthrobacter* spp. N2: structure, ecotoxicity and fate of diuron metabolite with soil fungi,» *Chemosphere*, vol. 46, pp. 519-526, 2002.
- [79] E. Barriuso, P. Benoit et I. G. Dubus, «Formation of pesticide nonextractable (bound) residues in soils: magnitude, controlling factors and reversibility,» *Environmental*

- Science & Technology*, vol. 6, n°42, pp. 1845-1854, 2008.
- [80] Y. M. Cabidoche, R. Achard, P. Cattan, C. Clermont-Dauphin, F. Massat et J. Sansoulet, «Long-term pollution by chlordecone of tropical volcanic soils in the French West Indies: A simple leaching model accounts for current residue,» *Environmental Pollution*, vol. 5, n°157, pp. 1697-1705, 2009.
- [81] R. B. Mapa, R. E. Green et L. Santo, «Temporal variability in soil hydraulic properties with wetting and drying subsequent to tillage,» *Soil Science Society of America Journal*, vol. 50, p. 1133–1138, 1986.
- [82] L. Alletto, Y. Coquet, P. Benoit, D. Heddadj et E. Barriuso, «Tillage management effects on pesticide fate in soils. A review,» *Agronomy for Sustainable Development*, vol. 30, n°2, pp. 367-400, 2010.
- [83] L. Vieublé-Gonod, C. Chenu et G. Soulas, «Spatial variability of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) mineralisation potential at a millimetre scale in soil,» *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 35, n° 13, pp. 373-382, 2003.
- [84] K. Nam, N. Chung et M. Alexander, «Relationship between organic matter content of soil and the sequestration of phenanthrene,» *Environmental Science & Technology*, vol. 32, n°23, pp. 3785-3788, 1998.
- [85] L. J. Shaw, Y. Beaton, S. Sousa, L. A. Glover, K. Killham et A. A. Meharg, «Mineralisation of 2,4-dichlorophenol and glucose placed into the same or different hydrological domains as a bacterial inoculant,» *Soil Biology & Biochemistry*, vol. 34, n°4, pp. 531-539, 2002.
- [86] J. Skopp, M. D. Jawson et J. W. Doran, «Steady-state aerobic microbial activity as a function of soil water content,» *Soil Science Society of America Journal*, vol. 54, n°6, pp. 1619-1625, 1990.
- [87] R. Schroll, H. H. Becher, U. Dorfler, S. Gayler, S. Grundmann, H. P. Hartmann et J. Ruoss, «Quantifying the effect of soil moisture on the aerobic microbial mineralization of selected pesticides in different soils,» *Environmental Science & Technology*, vol. 40, n°10, pp. 3305-3312, 2006.

- [88] B. Bouseba, A. Zertal, J. Beguet, N. Rouard, M. Devers, C. Martin et F. Martin-Laurent, «Evidence for 2,4-D mineralisation in Mediterranean soils: impact of moisture content and temperature,» *Pest Manage. Sci.*, vol. 65, n°9, pp. 1021-1029, 2009.
- [89] W. Levy, V. Radl, B. Ruth, M. Schmid, J. C. Munch et R. Schroll, «Harsh summer conditions caused structural and specific functional changes of microbial communities in an arable soil,» *European Journal of Soil Science*, vol. 58, n°3, pp. 736-745, 2007.
- [90] R. Calvet, M. Terce et J. C. Arvieu, «Adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants. I- Description du phénomène d'adsorption,» *Annales Agronomiques*, vol. 31, pp. 33-62, 1980.
- [91] N. Senesi, «Organic pollutant migration in soils as affected by soil organic matter : molecular and mechanistic aspects,» *NATO ASI Series*, vol. 32, pp. 47-74, 1993.
- [92] R. W. Meikle et C. R. Youngson, «The hydrolysis rate of chlorpyrifos, O,O-diethyl O-(3,5,6 trichloro-2-pyridyl) phosphorothioate and its methyl analog, chlorpyrifos methyl, in dilute aqueous solution,» *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 7, pp. 13-22, 1978.
- [93] J. Smolen et A. Stone, «The Effect of Metal Oxide Surfaces on the Hydrolysis of Paraoxon and the Thionate and Oxonate Esters of Chlorpyrifos Methyl,» *Soil Sci. Soc. Am.J.*, vol. 62, pp. 636-643, 1998.
- [94] M. M. Mortland, «Clay-organic complexes and interactions,» *Advan. Agron.*, vol. 22, pp. 75-117, 1970.
- [95] J. D. Russell, M. I. Cruz et J. L. White, «The adsorption of 3-aminotriazole by montmorillonites,» *J. Agric. Food Chem.*, vol. 16 , n°1, pp. 21-24, 1968.
- [96] D. Muir, « Dissipation and transformation of pesticides in water and sediment,» chez *Environmental Chemistry of Herbicides*, CRCP, Inc., 1991, pp. 1-87.
- [97] D. Gamble et S. Khan, «Atrazine hydrolysis in soils: Catalysis by the acidic fonctionnal groups of fulvic acid,» *Can. J. Soil Sci.*, vol. 65, pp. 435-443, 1985.
- [98] I. Mietinnen, P. Martikainen, T. Vartiainen et S. Lötjönen, « Biochemical and chemical degradation of 3-chloro-4-(dichloromethyl)-5-hydroxy-2(5H)-furanone (MX)

- in surface and drinking water,» *Chemosphere* , vol. 27, pp. 1707-1718, 1993.
- [99] M. Sánchez-Camazano et M. Sánchez-Martín, « Hydrolysis of azinphos methyl induced by the surface of smectites,» *Clays & Clay Minerals* , vol. 39 , n°6, pp. 609-613, 1991.
- [100] H. Li, L. Lee, D. Schulze et C. Guest, « Role of soil manganese in the oxidation of aromatic amines,» *Environmental Science & Technology*, vol. 37, n°12, pp. 2686-2693, 2003.
- [101] H. Zhang, W. Chen et C. Huang, « Kinetic modeling of oxidation of antibacterial agents by manganese oxide,» *Environmental Science & Technology* , vol. 42, n°15, p. 5548–5554, 2008.
- [102] H. Li, L. Lee, C. Jafvert et J. Graveel, «Effect of substitution on irreversible binding and transformation of aromatic amines with soils in aqueous systems,» *Environmental Science & Technology*, vol. 34, n°17, pp. 3674-3680 , 2000 .
- [103] T. Borch, R. Kretzschmar, A. Kappler, P. van Cappellen, M. Ginder-Vogel, A. Voegelin et K. Campbell, «Biogeochemical redox processes and their impact on contaminant dynamics,» *Environmental Science & Technology* , vol. 44, n°1, pp. 15-23, 2010.
- [104] D. Colón, E. J. Weber, J. L. Anderson, P. Winget et L. A. Suárez, «Reduction of nitrosobenzenes and N-hydroxylanilines by Fe(II) species: elucidation of the reaction mechanism,» *Environmental Science & Technology*, vol. 40, n°14, pp. 4449-4454, 2006.
- [105] A. Kappler et S. B. Haderlein, «Natural organic matter as reductant for chlorinated aliphatic pollutants,» *Environmental Science & Technology*, vol. 37, n°12, pp. 2714-2719, 2003.
- [106] H. Zhang et E. Weber, « Elucidating the role of electron shuttles in reductive transformations in anaerobic sediments,» *Environmental Science & Technolog*, vol. 43, n°4, p. 1042–1048, 2009.
- [107] V. R. Hebert et G. C. Miller, «Depth dependence of direct and indirect photolysis on soil surfaces,» *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, vol. 38, n°3, pp. 913-918,

- 1990.
- [108] L. Tajeddine, M. Nemmaoui, H. Mountacer, A. Dahchour et M. Sarakha, «Photodegradation of fenamiphos on the surface of clays and soils,» *Environmental Chemistry Letters*, vol. 8, n°2, pp. 123-128, 2010.
- [109] H. Mountacer, L. Tajeddine et M. Sarakha, «Adsorption and photochemical behavior of the herbicide monuron on clay surfaces,» chez *Herbicides and environment*, K. A., Éd., Intechweb.org, 2011, pp. 273-294.
- [110] A. Ciani, K. U. Goss et R. P. Schwarzenbach, «Light penetration in soil and particulate minerals,» *European Journal of Soil Science*, vol. 56, n°5, pp. 561-574, 2005.
- [111] A. Hildebrandt, S. Lacorte et D. Barceló, «Occurrence and Fate of Organochlorinated Pesticides and PAH in Agricultural Soils from the Ebro River Basin,» *Archives of Environmental Contamination and Toxicology* ., vol. 57, n°2, pp. 247-255, 2009.
- [112] Y. F. Jiang, X. T. Wang, Y. Jia, F. Wang, M. H. Wu, G. Y. Sheng et J. M. Fu, «Occurrence, distribution and possible sources of organochlorine pesticides in agricultural soil of Shanghai, China,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 170, n°2-3, pp. 989-99, 2009.
- [113] X. H. Li, W. Wang, J. Wang, X. L. Cao, X. F. L. J. C. Wang, X. F. Liu, X. B. Xu et X. Jiang, «Contamination of soils with organochlorine pesticides in urban parks in Beijing, China,» *Chemosphere* , vol. 70, n°9, pp. 1660-1668, 2008.
- [114] P. Plaza-Bolaños, J. A. Padilla-Sánchez, A. Garrido-Frenich, R. Romero-González et L. Martínez-Vidal J, «Evaluation of soil contamination in intensive agricultural areas by pesticides and organic pollutants: south-eastern Spain as a case study.,» *J Environ Monit.*, vol. 14, n°4, pp. 1182-9, 2012.
- [115] B. Gevaio, C. Mordaunt, K. T. Semple, T. G. Pearce et K. C. Jones, «Bioavailability of nonextractable (bound) pesticide residues to earthworms,» *Environmental Science & Technology*, vol. 35, n°3, pp. 501-507, 2000.
- [116] N. Añasco, S. Uno, J. Koyama, T. Matsuoka et N. Kuwahara, «Assessment of pesticide residues in freshwater areas affected by rice paddy effluents in Southern Japan,»

- Environmental Monitoring and Assessment*, vol. 160, n° 11, pp. 371-383, 2010.
- [117] R. J. Gilliom, «Pesticides in U.S. streams and groundwater,» *Environmental Science & Technology*, vol. 41, n°10, pp. 3408-3414, 2007.
- [118] A. Dubois, L. Lacouture et C. Feuillet, «Les pesticides dans le milieu aquatique, données de 2007,» *Environnement*, vol. 26, pp. 1-43, 2010.
- [119] G. Bocquené et A. Franco, «Pesticide contamination of the coastline of Martinique.,» *Marine Pollution Bulletin*, vol. 51, n°5-7, pp. 612-619, 2005.
- [120] M. T. Koterba, C. A. Dieter et C. V. Miller, «Pesticides in groundwater in the Anacostia River and Rock Creek watersheds in Washington, D.C., 2005 and 2008,» U.S. Dept. of the Interior, U.S. Geological Survey · District of Columbia, 2010.
- [121] B. Cooper, «Central and North West Regions Water Quality Program 1995/1996. Report on Pesticide Monitoring,» Department of Land & Water Conservation, Sydney, Australia, 1996.
- [122] R. Pal, K. Chakrabarti, A. Chakraborty et A. Chowdhury, «Pencycuron application to soils: Degradation and effect on microbiological parameters,» *Chemosphere* , vol. 60, n°11, pp. 1513-1522, 2005.
- [123] C. Gigliotti et L. Allievi, «Differential effects of the herbicides Bensulphuron and Cinosulphuron on soil microorganisms,» *Journal of Environmental Science and Health, Part B: Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes* , vol. 36, n°6, pp. 775 - 7, 2001.
- [124] Y. Shahla et D. D'Souza, «Effects of pesticides on the growth and reproduction of earthworm: A Review,» *Applied and Environmental Soil Science*, p. 9 , 2010.
- [125] S. A. Reinecke et A. J. Reinecke, «The impact of organophosphate pesticides in orchards on earthworms in the Western Cape, South Africa,» *Ecotoxicology and Environmental Safety* , vol. 66, n°2, pp. 244-251, 2007.
- [126] C. A. Brittain, M. Vighi, R. Bommarco, J. Settele et S. G. Potts, « Impacts of a pesticide on pollinator species richness at different spatial scales,» *Basic and Applied Ecology* ,

- vol. 11, n°2, pp. 106-115, 2010.
- [127] C. Russell et C. B. Schultz, « Effects of grass-specific herbicides on butterflies: an experimental investigation to advance conservation efforts,» *Journal of Insect Conservation*, vol. 14, n°1, pp. 53-63, 2009.
- [128] R. A. Relyea, «Predator cues and pesticides: a double dose of danger for amphibians,» *Ecological Applications*, vol. 13, n°6, pp. 1515-1521, 2003.
- [129] WHO, «Our Planet, Our Health; Report of the WHO Commission on Health and Environment,» WHO, Geneva, Switzerland, 1992.
- [130] J. M. Gorell, C. C. Johnson, B. A. Rybicki, E. L. Peterson et R. J. Richardson, «The risk of Parkinson's disease with exposure to pesticides, farming, well water, and rural living,» *Neurology*, vol. 50, n°5, pp. 1346-50, 1998.
- [131] A. L. McCormack, M. Thiruchelvam, A. B. Manning-Bog, C. Thiffault, J. W. Langston, D. A. Cory-Slechta et D. A. Di Monte, «Environmental risk factors and Parkinson's disease: selective degeneration of nigral dopaminergic neurons caused by the herbicide paraquat,» *Neurobiol. Dis.*, vol. 10, n°2, pp. 119-27, 2002.
- [132] H. Bosma, M. P. vanBoxtel, R. W. Ponds, P. J. Houx et J. Jolles, «Pesticide exposure and risk of mild cognitive dysfunction,» *Lancet*, vol. 356, n°9233, pp. 912-913, 2000.
- [133] M. M. Tabb et B. Blumberg, «New modes of action for endocrine-disrupting chemicals,» *Mol. Endocrinol.*, vol. 20, pp. 475-482, 2006.
- [134] S. Sugiyama, N. Shimada, H. Miyoshi et K. Yamauchi, «Detection of thyroid systemdisrupting chemicals using in vitro and in vivo screening assays in *Xenopus laevis*,» *Toxicol. Sci.*, vol. 88, pp. 367-374, 2005.
- [135] P. Carbone, F. Giordano, F. Nori, A. Mantovani, D. Taruscio, L. Lauria et I. Figà-Talamanca, «Cryptorchidism and hypospadias in the Sicilian district of Ragusa and the use of pesticides,» *Reprod. Toxicol.*, vol. 22, pp. 8-12, 2006.
- [136] N. Roeleveld et R. Bretveld, «The impact of pesticides on male fertility,» *Curr. Opin.*

- Obstet. Gynecol.*, vol. 20, pp. 229-233, 2008.
- [137] B. A. Cohn, «Developmental and environmental origins of breast cancer: DDT as a case study,» *Reprod. Toxicol.*, vol. 31, pp. 302-311, 2011.
- [138] FAO/WHO, Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission, Procedural Manual, 11th Edn, Rome, 2000.
- [139] FAO, «Risk Management and Food Safety, Report of a Joint FAO/WHO Consultation,» Rome, 1997.
- [140] D. J. Hamilton, A. Amabrus, R. M. Dieterle, A. S. Felsot, C. A. Harris, P. T. Holland, A. Katayama, N. Kurihara, J. Linders, J. Unsworth et S. S. Wong, «Regulatory limits for pesticide residues in water,» *IUPAC, Pure and Applied Chemistry*, vol. 75, pp. 1123-1155, 2003.
- [141] FAO/WHO, Pesticide Residues in Food, Rome: Joint FAO/WHO Food Standards Programme, Codex Alimentarius Commission, 1993.
- [142] EC, «Directive 2006/118/EC of the European Parliament and of the Council of 12 December 2006 on the protection of groundwater against pollution and deterioration,» *Official Journal of the European Communities L 372, 27.12.*, pp. 19-31, 2006.
- [143] W. H. Van Eck, «International standards: The international harmonization of Pesticide residue standards for food and drinking water,» chez *Pesticide Residues in Food and Drinking Water: Human Exposure and Risks*, Chichester, John Wiley & Sons, Ltd , 2004, pp. 295-338.
- [144] A. S. Fall, S. T. Fall, I. Cissé, A. N. Badiane, M. B. Diao et C. A. Fall, «Typologie des systèmes de production agricoles urbains,» chez *Cité horticole en sursis? L'agriculture urbaine dans les grandes Niayes au Sénégal*, Ottawa, Canada, CRDI, 2001.
- [145] S. Fall, A. S. Fall, I. Cissé, A. Badiane, C. A. Fall et M. B. Diao, «Intégration horticiculture - élevage dans les systèmes agricoles urbains de la zone des Niayes (Sénégal),» *Bulletin de l'APAD*, n°19, 2000.

- [146] A. Gueye, F. Favre-Boivin, N. Dieye et J. Henzi, «Characterisation of soils exposed to intensive periurban agriculture of Dakar, Senegal,» chez *Intermediate report 2005-2006 Swiss National Science Foundation*, University of Lausanne, 2006.
- [147] I. Cissé, A. S. Fall et S. T. Fall, «Caractéristiques de la zone des Niayes,» chez *Cités horticoles en sursis ? L'agriculture urbaine dans les grandes Niayes au Sénégal*, Ottawa, Canada, CRDI, 2001.
- [148] S. T. Fall, I. Cissé, F. D. Sow, M. Kouma, I. Thomas, A. Diouf, Y. Diop, M. Thiam, E. Touré et C. Wade, «Production agricole et dégradation de l'environnement urbain et périurbain dans les Niayes,» ISRA, Dakar, 2003.
- [149] A. D. Banjo, S. A. Aina et O. I. Rije, « Farmers' knowledge and perception towards herbicides and pesticides usage in Fadama area of Okun-Owa, Ogun State of Nigeria,» *African Journal of Basic and Applied Sciences*, n°2, pp. 188-194, 2010.
- [150] M. Obopile, D. C. Munthali et B. Matilo, «Farmers' knowledge, perceptions and management of vegetable pests and diseases,» *Crop Prot.*, n°27, pp. 1220-1224, 2008.
- [151] PNUE, «Evaluation intégrée de l'impact de la libéralisation du commerce : une étude de cas sur la filière du riz au Sénégal,» Programme des Nations Unies pour l'Environnement, Nairobi, Kenya, 2005.
- [152] S. Niang, « L'utilisation des eaux usées brutes dans l'agriculture urbaine au Sénégal : bilan et perspectives,» chez *Agriculture urbaine en Afrique de l'Ouest : une contribution à la sécurité alimentaire et à l'assainissement des villes*, Dakar, CRDI/CTA, 1996.
- [153] W. J. Ntow, H. J. Gijzen, P. Kelderman et P. Drechsel, « Farmer perceptions and pesticide use practices in vegetable production in Ghana,» *Pest Manage. Sci.*, n°62, p. 356–365, 2006.
- [154] T. Sibanda, H. M. Dobson, J. F. Cooper, W. Manyangarirwa et W. Chiimba, «Pest management challenges for smallholder vegetable farmers in Zimbabwe,» *Crop Prot.*, n°19, pp. 807-815, 2000.

- [155] S. Williamson, A. Ball et J. Pretty, «Trends in pesticide use and drivers for safer pest management in four African countries,» *Crop Prot.*, n°27, pp. 1327-1334, 2008.
- [156] G. Matthews, T. Wiles et P. Baleguel, «A survey of pesticide application in Cameroon,» *Crop Prot.*, n°22, pp. 707-714, 2003.
- [157] A. Kamel, C. Byrne, C. Vigo, J. Ferrario, C. Stafford, G. Verdin, F. Siegelman, S. Knizner et J. Hetrick, «Oxidation of selected organophosphate pesticides during chlorination of simulated drinking water,» *Water Res.*, n°43, pp. 522-534, 2009.
- [158] N. Sankararamakrishnan, A. Sharma et R. Sanghi, «Organochlorine and organophosphorus pesticide residues in groundwater and surface waters of Kanpur, Uttar Pradesh, India,» *Environment International*, n°31, pp. 113-120, 2005.
- [159] G. Darko et S. O. Acquah, «Levels of organochlorine pesticides in meat,» *Int. J. Environ. Sci. Tech.*, vol. 4, n°4, pp. 521-524, 2007.
- [160] G. Matthews, M. Zaim, R. S. Yadav, A. Soares, J. Hii, A. Birkinsh, A. Mnzava, A. Dash, M. Ejov, S. H. Tan et H. van den Berg, «Status of legislation and regulatory control of public health pesticides in countries endemic with or at risk of major ve,» *Environmental Health Perspectives*, vol. 11, n°119, pp. 1517-1522, 2011.
- [161] W. Ntow, «Organochlorine pesticides in water, sediment, crops and human fluids in a farming community in Ghana,» *Archive of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 40, pp. 557-563, 2001.
- [162] C. D. S. Tomlin, *The pesticide manual*, 12th edn., Surrey, UK: The British Crop Protection Council, 2000.
- [163] DPR, Pesticide Chemistry Database. Environmental Monitoring Branch, California Department of Pesticide Regulation, 2002.
- [164] ATSDR, «Toxicological profile for DDT, DDE, DDD,» US Department of Health and Human Services, 2002. [En ligne]. Available: www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp35.htm. [Accès le 10 2012].

- [165] E. A. Kerle, J. J. Jenkins et P. A. Vogue, «Understanding pesticide persistence and mobility for groundwater and surface water protection,» *Publication Orders Extension and Station Communications. Corvallis, Oregon*, p. 3, 2007.
- [166] A. Balinova, «Strategies for chromatographic analysis of pesticides residues in water,» *Journal of Chromatography A*, n°754, pp. 125-135, 1996.
- [167] Y. R. Tahboub, M. F. Zaater et Z. A. Al-Talla, «Determination of the limits of identification and quantification of selected organochlorine and organophosphorus pesticide residues in surface water by full-scan gas chromatography/mass spectrometry,» *Journal of Chromatography A*, n°1098, pp. 150-155, 2005.
- [168] A. Claver, P. Ormad, L. Rodriguez et J. L. Ovelleiro, «Study of the presence of pesticides in surface waters in the Ebro river basin (Spain),» *Chemosphere*, n°64, p. 1437–1443, 2006.
- [169] E. Maloschik, A. Ernst, G. Hegedűs, B. Darvas et A. Székács, «Monitoring water-polluting pesticides in Hungary,» *Microchemical Journal*, n°85, pp. 88-97, 2007.
- [170] E. Benfenati, P. Tremolada, L. Chiappetta, R. Frassanito, G. Bassi, N. Di Torro, R. Fanelli et G. Stella, *Chemosphere*, n°21, p. 1411, 1990.
- [171] J. Schulein, D. Martens, P. Spitzauer et A. Kettrup, «Comparison of different solid phase extraction materials and techniques by application of multiresidue methods for the determination of pesticides in water by high-performance liquid chromatography (HPLC),» *Fresenius' J Anal. Chem.*, n°352, pp. 565-571, 1995.
- [172] E. Papadopoulou-Mourkidou et J. Patsias, «Development of a semi-automated high-performance liquid chromatographic-diode array detection system for screening pesticides at trace levels in aquatic systems of the Axios River basin,» *Journal of Chromatography A*, n°726, pp. 99-113, 1996.
- [173] C. Turgut, «The contamination with organochlorine pesticides and heavy metals in surface water in Kuçuk Menderes River in Turkey, 2000-2002,» *Environment International*, n°29, pp. 29-32, 2003.

- [174] I. Mukherjee et M. Gopal, «Organochlorine insecticide residues in drinking and groundwater in and around Delhi,» *Environ. Monit. Assessment* , n°76, pp. 185-193, 2002.
- [175] H. Tse, M. Comba et M. Alaei, «Method for the determination of organophosphate insecticides in water, sediment and biota,» *Chemosphere*, n°54, pp. 41-47, 2004.
- [176] M. H. El-Saeid, M. I. Al-Wabel, G. Abdel-Nasser, A. M. Al-Turki et A. G. Al-Ghamdi, «One-step extraction of multiresidue pesticides in soil by microwave-assisted extraction technique,» *Journal of applied sciences*, vol. 10, n°16, pp. 1775-1780, 2010.
- [177] J. Wu, J. Lu, C. Wilson, Y. Lin et H. Lu, «Effective liquid-liquid extraction method for analysis of pyrethroid and phenylpyrazole pesticides in emulsion-prone surface water samples,» *Journal of chromatography A*, vol. 1217, pp. 6327-6333, 2010.
- [178] P. Palma, M. Kuster, P. Alvarenga, V. L. Palma, R. M. Fernandes, A. M. V. M. Soares, M. J. Lopez de Alda, D. Barceló et I. R. Barbosa, «Risk assessment of representative and priority pesticides, in surface water of the Alqueva reservoir (South of Portugal) using on-line solid phase extraction-liquid chromatography-tandem mass spectrometry,» *Environment International*, n°35, p. 545–551, 2009.
- [179] M. Lattelier et H. Budzinski, «Influence of sediment grain size on the efficiency of focused microwave extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons,» *Analyst*, n°124, pp. 2534-41, 1986.
- [180] H. M. Kingston et L. B. Jassie, «microwave energy for acid decomposition at elevated temperatures and pressures using biological and botanical samples,» *Anal. Chem.*, n°58, pp. 2534-41, 1986.
- [181] C. S. Eskilsson et E. Bjorklund, «Analytical-scale microwave-assisted extraction,» *J. Chromatogr. A*, n°902, pp. 227-250, 2000.
- [182] V. Lopez-Avila, J. Benedicto et K. M. Bauer, «Stability of organochlorine and organophosphorus pesticides when extracted from solid matrices with microwave energy,» *J. Assoc. Official Anal. Chemist. Int.*, n°81, p. 1224, 1998.

- [183] Z. Khan, J. Troquet et C. Vachelard, «Sample preparation and analytical techniques for determination of polyaromatic hydrocarbons in soils,» *Int. J. Sci. Techn.*, vol. 2, n°3, pp. 275-286, 2005.
- [184] H. Farber, K. Nick et H. F. Scholer, «Determination of hydroxy-s-triazines in water using HPLC or GC-MS,» *Fresenius' J Anal. Chem.*, n°350, pp. 145-149, 1994.
- [185] F. Hernandez, J. Beltran et J. V. Sancho, «Study of multi-residue methods for the determination of selected pesticides in groundwater,» *Sci. Total Environ.*, n°132, pp. 297-312, 1993.
- [186] USEPA, «Method 3540C: soxhlet extraction,» United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA, 1996.
- [187] V. Lopez-Avila, N. S. Dodhiwala et W. F. Beckert, «Developments in the supercritical-fluid extraction of chlorophenoxy acid herbicides from soil samples,» *J. Agric. Food Chem.*, n°41, pp. 2038-2044, 1993.
- [188] M. Millet, «Etude de la composition chimique des brouillards et analyse des pesticides dans les phases liquide, gazeuse et particulaire de l'atmosphère, thèse de doctorat de 3ème cycle,» Université Louis Pasteur , Strasbourg, 1994.
- [189] B. E. Richter, B. A. Jones, J. L. Ezzel, N. L. Porter, N. Avdalovic et C. Pohl, «Accelerated Solvent Extraction: a technique for a sample preparation,» *Anal. Chem.*, n°68, pp. 1033-1039, 1996.
- [190] E. Sobhanzadeh, N. k. Abu-Bakar, M. R. Abas et N. Keivan, «Sample preparation methods for pesticides analysis in food matrices and environmental samples by chromatography-based techniques: A review,» *Journal of Fundamental Sciences*, vol. 5, n°2, pp. 106-128, 2009.
- [191] W. Wang, B. Meng, X. Lu, Y. Liu et S. Tao, «Extraction of polycyclic aromatic hydrocarbons and organochlorine pesticides from soils: A comparison between Soxhlet extraction, microwave-assisted extraction and accelerated solvent extraction techniques,» *Analytica Chimica Acta*, n°602, pp. 211-222, 2007.

- [192] N. Saim, J. R. Dean, M. P. Abdullah et Z. Zakaria, «An experimental design approach for the determination of polycyclic aromatic hydrocarbons from highly contaminated soil using accelerated solvent extraction,» *Anal. Chem.*, n°70, pp. 420-424, 1998.
- [193] S. R. Rissato, M. S. Galhiane, V. F. Ximenes, R. M. B. de Andrade, J. L. Talamoni, M. Libanio, M. V. de Almeida, B. M. Apon et A. A. Cavalari, «Organochlorine pesticides and polychlorinated biphenyls in soil and water samples in the Northeastern part of Sao Paulo State, Brazil,» *Chemosphere*, vol. 65, p. 1949–1958, 2006.
- [194] J. Lv, R. Y. Shi, Y. Liu, Z. Wang, J. Feng et M. Zhao, «Assessment of 20 Organochlorine Pesticides (OCPs) Pollution in Suburban Soil in Tianjin, China,» *Bull Environ Contam Toxicol*, n°85, pp. 137-141, 2010.
- [195] R. A. Doong, Y. C. Sun, P. L. Liao, C. K. Peng et S. C. Wu, «Distribution and fate of organochlorine pesticide residues in sediments from the selected rivers in Taiwan,» *Chemosphere*, n°48, pp. 237-246, 2002.
- [196] J. H. Syed et R. N. Malik, «Occurrence and source identification of organochlorine pesticides in the surrounding surface soils of the Ittehad Chemical Industries Kalashah Kaku, Pakistan,» *Environ Earth Sci*, n°62, pp. 1311-1321, 2011.
- [197] C. Sanchez-Brunette, B. Albero et J. L. Tadeo, «Multiresidue Determination of Pesticides in Soil by Gas Chromatography-Mass Spectrometry Detection,» *J. Agric. Food Chem.*, n°52, pp. 1445-1451, 2004.
- [198] B. Kumari, V. K. Madan et T. S. Kathpal, «Status of insecticide contamination of soil and water in Haryana, India,» *Environ Monit Assess*, n°136, pp. 239-244, 2008.
- [199] A. Salemi, R. Rasoolzadeh, M. M. Nejad et M. Vosough, «Ultrasonic assisted headspace single drop micro-extraction and gas chromatography with nitrogen-phosphorus detector for determination of organophosphorus pesticides in soil,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 769, pp. 121-126, 2013.
- [200] A. Belmonte Vega, A. Garrido Frenich et J. L. Martinez Vidal, «Monitoring of pesticides in agricultural water and soil samples from Andalusia by liquid chromatography coupled to mass spectrometry,» *Analytica Chimica Acta*, n°538, pp.

- 117-127, 2005.
- [201] M. Anastassiades, S. J. Lehotay, D. Stajnbaher et F. J. Schenck, «Fast and easy multiresidue method employing acetonitrile extraction/partitioning and "dispersive solid-phase extraction" for the determination of pesticide residues in produce,» *Journal of AOAC International*, vol. 86, n°22, pp. 412-431, 2003.
- [202] T. D. Nguyen, J. E. Yu, D. M. Lee et G. H. Lee, «A multiresidue method for the determination of 107 pesticides in cabbage and radish using QuEChERS sample preparation method and gas chromatography mass spectrometry,» *Food Chemistry*, n°110, pp. 207-213, 2008.
- [203] M. Gamon, C. Lleo et A. Ten, «Multiresidue determination of pesticides in fruit and vegetables by gas chromatography/tandem mass spectrometry,» *Journal of AOAC international*, vol. 84, n°4, pp. 1209-1216, 2001.
- [204] Y. Latif, S. T. H. Sherazi et M. I. Bhangar, «Assessment of pesticide residues in commonly used vegetables in Hyderabad, Pakistan,» *Ecotoxicology and Environmental Safety*, n°74, pp. 2299-2303, 2011.
- [205] G. Durand et D. Barcelo, «Confirmation of chlorotriazine pesticides, their degradation products and organophosphorus pesticides in soil samples using gas chromatography-mass spectrometry with electron impact and positive- and negative-ion chemical ionization,» *Analytica Chimica Acta*, n°243, pp. 259-271, 1991.
- [206] J. Siebers, H. D. Haenel et D. Gottschild, «"Untersuchungen zur verflüchtigung von lindan unter freilandbedingungen-bestimmung aus konzentrationsmessungen in luft und aus rückstandsmessungen,» *Nach. Dtsch. Pflanzenschutzdienstes (Braunschweig)*, n°45, pp. 240-246, 1993.
- [207] N. Sauret, M. Millet, P. Herckes, P. Mirabel et H. Wortham, «, 2000 "Analytical method using gas chromatography and ion trap mass tandem spectrometry for the determination of S-triazine and their metabolites in the atmosphere,» *Environmental Pollution*, n°110, pp. 243-252.
- [208] C. Gonçalves et M. F. Alpendurada, «Solid-phase micro-extraction-gas

- chromatography-(tandem) mass spectrometry as a tool for pesticide residue analysis in water samples at high sensitivity and selectivity with confirmation capabilities,» *Journal of Chromatography A*, n°1026, pp. 239-250, 2004.
- [209] A. A. Sanusi, «Comportement physicochimique et transport des pesticides particulaires et gazeux dans l'atmosphère, thèse de doctorat de 3ème cycle,» Université Louis Pasteur, Strasbourg, 1996.
- [210] R. Huskova, E. Matisova et M. Kirchner, «Fast GC–MS pesticide multiresidue analysis of apples,» *Chromatographia*, n°68, pp. 49-55, 2008.
- [211] L. Pareja, V. Cesio, H. Heinzen et A. R. Fernández-Alba, «Evaluation of various QuEChERS based methods for the analysis of herbicides and other commonly used pesticides in polished rice by LC–MS/MS,» *Talanta*, n°83, pp. 1613-1622, 2011.
- [212] A. C. L. Kuet et L. Seng, «Determination of pyrethroid pesticides in vegetables by solid-phase extraction cleanup and gas chromatography,» *Pertanika J. Sci. & Techno.*, vol. 11, n°1, pp. 107-117, 2003.
- [213] D. Ortelli, P. Edder et C. Corvi, «Multiresidue analysis of 74 pesticides in fruits and vegetables by liquid chromatography–electrospray–tandem mass spectrometry,» *Analytica Chimica Acta*, n°520, pp. 33-45, 2004.
- [214] M. Gaye et S. Niang, «Manuel des bonnes pratiques de l'utilisation saine des eaux usées dans l'agriculture urbaine,» Enda rup, Dakar, 2010.
- [215] M. L. Dia et M. B. Sylla, «Dynamique de la consommation alimentaire et la hausse des prix des produits agricoles au Sénégal,» Direction de l'analyse, de la prévision et des statistiques, Ministère de l'agriculture du Sénégal, Dakar, 2011.
- [216] CEAEQ, «Détermination des pesticides de type organochloré-extraction avec de l'hexane et du dichlorométhane: dosage par chromatographie en phase gazeuse. MA. 403-P. Ocl 4.0, Rév. 2,» Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Québec, 2008.
- [217] A. H. Hernandez-Romero, C. Tovilla-Hernandez, E. A. Malo et R. Bello-Mendoza, «Water quality and presence of pesticides in a tropical coastal wetland in southern

- Mexico,» *Marine Pollution Bulletin*, n°48, pp. 1130-1141, 2004.
- [218] USEPA, «Method 8141: GC Analysis of Organophosphorus pesticides,» United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA.
- [219] USEPA, «Method 8141A: Organophosphorus compounds by gas chromatography: capillary column technique,» United States Environmental Protection Agency , Cincinnati, OH, USA.
- [220] EC, «Method validation and quality control procedures for pesticide residues analysis in food and feed, Document No. SANCO/2007/3131,» European Commission, 2007. [En ligne]. Available: www.ec.europa.eu/food/plant/protection/ressources/qualcontrol_en.pdf.
- [221] M. C. Lopez-Blanco, B. Cancho-Grande et J. Simal-Gandara, «Comparison of solid-phase extraction and solid-phase microextraction for carbofuran in water analyzed by high performance liquid chromatography-photodiode-array detection,» *Journal of Chromatography A*, n°963, pp. 117-123, 2002.
- [222] W. Liu et H. K. Lee, «Quantitative analysis of pesticides by capillary column high performance liquid chromatography combined with solid-phase extraction,» *Talanta*, vol. 45, n°4, pp. 631-9, 1998.
- [223] USEPA, «Standardized Analytical Methods for Environmental Restoration Following Homeland Security Events, Revision 5.0,» United States Environmental Protection Agency, Cincinnati, OH, USA, 2009.
- [224] R. A. Doong et P. L. Liao, «Determination of organochlorine pesticides and their metabolites in soil samples using headspace solid-phase microextraction,» *Journal of Chromatography A*, n°918, pp. 177-188, 2001.
- [225] Y. Lang, Z. Cao et X. Nie, «Extraction of organochlorine pesticides in sediments using Soxhlet, ultrasonic and accelerated solvent extraction techniques,» *Journal of Ocean University of China*, vol. 4, n°2, pp. 173-176, 2005.
- [226] A. Tor, M. E. Avdin et S. Ozcan, «Ultrasonic solvent extraction of organochlorine

- pesticides from soil,» *Analytica Chimica Acta*, n°559, pp. 173-180, 2006.
- [227] C. Shunthirasingham, B. T. Mmereki, W. Masamba, C. E. Oyiliagu, Y. D. Lei et F. Wania, «Fate of pesticides in the arid subtropics, Botswana, Southern Africa,» *Environ. Sci. Technol.*, n°44, pp. 8082-8088, 2010.
- [228] J. Villaverde, A. Hildebrandt, E. Martinez, S. Lacorte, E. Morillo, C. Maqueda, P. Viana et D. Barcelo, «Priority pesticides and their degradation products in river sediments from Portugal,» *Sci. Total Environ.*, n°390, pp. 507-513, 2008.
- [229] A. F. Choquette et S. E. Kroening, «Water quality and evaluation of pesticides in lakes in the ridge citrus region of central Florida,» U.S. Geological Survey Scientific Investigations , 2009.
- [230] X. Louchart, M. Voltz, P. Andrieux et R. Moussa, «Herbicide transport to surface waters at field and watershed scales in a Mediterranean vineyard area,» *Journal of Environ. Qual.* , vol. 30, pp. 982-991, 2001.
- [231] PSD, «Organophosphorus residues in carrots: monitoring of UK crops in 1996/7 and carrots imported between November and May 1996,» Pesticides Safety directorate, York, UK, 1997.
- [232] M. H. El-Saeid, A. M. Al-Turki, M. I. Al-Wable et G. Abdel-Nasser, « Evaluation of pesticide residues in Saudi Arabia groundwater,» *Research Journal of Environmental Sciences*, vol. 5, n°2, pp. 171-178, 2011.
- [233] M. Lamers, M. Anyusheva, N. La, V. Nguyen et T. Streck, «Pesticide pollution in surface-and groundwater by paddy rice cultivation: A case study from Northern Vietnam,» *Clean – Soil, Air, Water*, vol. 39, n°4, p. 356–361, 2011.
- [234] R. Sanghi et K. S. Sasi, «Pesticides and heavy metals in agricultural soil of Kanpur, India,» *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 67, pp. 446-454, 2001.
- [235] N. C. Ghose, D. Saha et A. Gupta, «Synthetic detergents (surfactants) and organochlorine pesticide signatures in surface water and groundwater of greater Kolkata, India,» *J. Water Resource and Protection*, vol. 4, pp. 290-298, 2009.

- [236] A. Scheidleder, J. Grath, G. Winkler, U. Staärk, C. Koreimann, C. Gmeiner, S. Nixon, J. Casillas, P. Gravesen, J. Leonard et M. Elvira, «Groundwater quality and quantity in Europe,» European Environment Agency, Copenhagen, Denmark, 1999.
- [237] R. Westbom, A. Hussien, N. Megersa, N. Retta, L. Mathiasson et E. Björklund, «Assessment of organochlorine pesticide pollution in Upper Awash Ethiopian state farm soils using selective pressurised liquid extraction,» *Chemosphere*, vol. 72, p. 1181–1187, 2008.
- [238] J. F. Quensen, J. M. Tiedje, M. K. Jain et S. A. Mueller, « Factors controlling the rate of DDE dechlorination to DDMU in Palos Verdes margin under anaerobic conditions,» *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, pp. 286-91, 2001.
- [239] H. T. Hao, B. Sun et Z. H. Zhao, « Effect of land use change from paddy to vegetable field on the residues of organochlorine pesticides in soils,» *Environ. Pollut.*, vol. 156, pp. 1046-52, 2008.
- [240] Y. F. Zhu, H. Liu, Z. Q. Xi, H. X. Cheng et X. B. Xu, «Organochlorine pesticides (DDTs and HCHs) in soils from the outskirts of Beijing, China,» *Chemosphere*, vol. 60, pp. 770-778, 2005 .
- [241] J. C. Akan, L. Jafiya, Z. Mohammed et F. I. Abdulrahman, «Organophosphorus pesticide residues in vegetables and soil samples from Alau Dam and Gongulong agricultural areas, Borno State, Nigeria,» *International Journal of Environmental Monitoring and Analysis*, vol. 1, n°2, pp. 58-64, 2013.
- [242] P. W. Savadogo, T. M. Traoré, K. H. Tapsoba, P. M. Sedogo et L. Y. Bonzi-coulibaly, «Variation de la teneur en résidus de pesticides dans les sols de la zone cotonnière du Burkina Faso,» *Journal Africain des Sciences de l'Environnement*, vol. 1, pp. 29-39, 2006.
- [243] O. M. Rodriguez, «Residuos de plaguicidas en la zona de influencia del Proyecto de Riego Arenal-Tempisque,» Centro de Investigacion en Contaminacion Ambiental, Universidad Costa Rica, Costa Rica, 1997.
- [244] C. Bouchon et S. Lemoine, «Niveau de contamination par les pesticides des chaines

- trophiques des milieux marins côtiers de la Guadeloupe et recherche de biomarqueurs de génotoxicité,» Rapport final de la Direction Régionale de l'Environnement, 2003.
- [245] S. Y. Szeto et P. M. Price, «Persistence of pesticide residues in mineral and organic soils in the Fraser valley of British Columbia,» *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, vol. 39, pp. 1679-1684, 1991.
- [246] J. H. Caro, H. P. Freeman, D. E. Glotfelty, B. C. Turner et W. M. Edwards, «Dissipation of soil-incorporated carbofuran in the field,» *J. Ag. Food Chem.*, vol. 21, pp. 1010-1015, 1973.
- [247] J. R. Miles, C. M. Tu et C. R. Harris, «A laboratory study of the persistence of carbofuran and its 3-hydroxy- and 3-keto-metabolites in sterile and natural mineral and organic soils,» *J Environ Sci Health, B*, vol. 16, n°4, pp. 409-417, 1981.
- [248] S. Nicosia, N. Carr, D. A. Gonzales et M. K. Orr, «Off-field movement and dissipation of soil-incorporated carbofuran from three commercial rice fields,» *J Environ Qual*, vol. 20, pp. 532-539, 1991.
- [249] M. W. Aktar, D. Sengupta et A. Chowdhury, «Degradation dynamics and persistence of quinolphos and methomyl in/on okra (*Ablemoschus esculentus*) fruits and cropped soil,» *Bull Environ Contam Toxicol*, vol. 80, pp. 74-77, 2008.
- [250] G. Kahl, J. Ingwersen, P. Nutniyom, S. Totrakool, K. Pansombat, P. Thavornyutikarn et T. Steck, «Micro-trench experiments on inter flow and lateal pesticide transport in a sloped soil in northern Thailand,» *J Environ Qual*, vol. 36, pp. 1205-1216, 2007.
- [251] S. Evert, «Environmental Fate of Carbofuran. Environmental monitoring branch, Department of pesticide regulation,» 2007. [En ligne]. Available: <http://www.cdpr.ca.gov/docs/emon/pubs/fatememo/carbofuran.pdf>. [Accès le 03 2012].
- [252] A. R. Van Scoy, M. Yue, X. Deng et R. S. Tjeerdema, «Environmental Fate and Toxicology of Methomyl,» *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 222, pp. 93-109, 2013.
- [253] S. Reichenberger, W. Amelung, V. Laabs, A. A. Pinto, K. U. Totsche et W. Zech, «Pesticide displacement along preferential flow pathways in a Brazilian oxisol,»

- Geoderma*, vol. 110, pp. 63-86, 2002.
- [254] S. Dautrebande, M. Polarski et J. Dewalsche, « Essais de mobilité des pesticides dans les sols agricoles,» *Journal of Hydrology*, vol. 117, n°1, p. 301–321, 1990.
- [255] C. M. Gonçalves, J. C. G. Esteves da silva et M. F. Alpendurada, «Evaluation of the pesticide contamination of groundwater sampled over two years from a vulnerable zone in Portugal,» *J. Agric. Food Chem.*, vol. 55, pp. 6227-6235, 2007.
- [256] E. F. G. C. Dores, L. Carbo, M. L. Ribeiro et E. M. De-Lamonica-Freire, «Pesticide levels in ground and surface waters of Primavera do Leste Region, Mato Grosso, Brazil,» *Journal of Chromatographic Science*, vol. 46, 2008.
- [257] K. Bellamine, A. Elabidi, B. Benbakhta et N. Hajjaji, «Residues of organochlorine pesticides in soil of the rural zone of Kénitra (Gharb zone of morocco),» *Continental J. Water, Air and Soil Pollution*, vol. 3, n°2, pp. 20-30, 2012.
- [258] C. H. Soumaré, *Arrêté primatorial N°09415 du 16/11/2008 portant interdiction d'importation, de production et d'utilisation des pesticides et produits chimiques visés par la convention de Stockohlm sur les polluants organiques persistants (POPs)*, Dakar: République du Sénégal, 2008.
- [259] F. L. Du, Q. Zhu et J. Liu, «Evolution and control measures of vegetable pests and diseases,» *Yangtze Vegetable*, vol. 3, pp. 28-29, 2002.
- [260] J. T. Gu, J. C. Ding, T. C. Gao et Y. M. Ma, «The characteristics and no-pollution control of vegetable pests in Jiang-Huai Area,» *Anhui Agric. Sci.*, vol. 32, p. 500–508, 2004.
- [261] K. A. Osman, A. M. Al-Humaid, S. M. Al-Rehiyani et K. N. Al-Redhaiman, «Monitoring of pesticide residues in vegetables marketed in Al-Qassim region, Saudi Arabia,» *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 73, pp. 1433-1439, 2010.
- [262] I. C. Yen, I. Bekele et C. Kalloo, «Use patterns and residual levels of organophosphate pesticides on vegetables in Trinidad, West Indies,» *Journal of AOAC International*, vol. 82, n°4, pp. 991-996, 1999.

- [263] FAO, «Lambda cyhalothrin residue and analytical aspects,» Food and Agriculture Organization, [En ligne]. Available: www.fao.org/fileadmin/templates/.../cyhalothrinpdf. [Accès le 12 06 2013].
- [264] P. Amoah, P. Drechsel, R. C. Abaidoo et W. J. Ntow, « Pesticide and pathogen contamination of vegetables in Ghana's urban markets,» *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 50, pp. 1-6, 2006.
- [265] J. Gockowski, J. Mbaz'o, G. Mbah et F. Moulende T, «African traditional leafy vegetables and urban and peri-urban poor,» *Food Policy*, vol. 28, n°3, pp. 221-235, 2003.
- [266] WHO, «Guidelines for predicting dietary intake of pesticide residues (revised) prepared by the Global Environment Monitoring System-Food Contamination Monitoring and Assessment Programme (GEMS/Food) in collaboration with the CCPR,» 1997. [En ligne]. Available: Available from: <https://www.who.int/foodsafety>. [Accès le 22 10 2013].
- [267] P. A. Seck, L'approvisionnement de Dakar et la filière des légumes frais au Sénégal : éléments de réflexion sur la définition d'une stratégie d'avenir. Thèse de doctorat, Université de Dijon France, 1989.
- [268] S. J. Montain, W. A. Latzka et M. N. Sawka, «Control of thermoregulatory sweating is altered by hydration level and exercise intensity,» *Journal of Applied Physiology*, vol. 79, pp. 1434-1439, 1995.
- [269] EU, «EU Pesticides database,» European Union, [En ligne]. Available: http://ec.europa.eu/sanco_pesticides. [Accès le 23 10 2013].
- [270] O. K. Chun et H. G. Kang, «Estimation of risks of pesticide exposure, by food intake, to Koreans,» *Food and Chemical Toxicology*, vol. 41, p. 1063–1076, 2003.
- [271] W. N. Sawaya, F. Al-Awadhi, T. Saeed, A. Al-Omair et A. Husain, «Dietary intake of organophosphate pesticides in Kuwait,» *Food Chemistry*, vol. 69, pp. 331-338, 2000.
- [272] G. Darko et O. Akoto, «Dietary intake of organophosphorus pesticide residues through

vegetables from Kumasi, Ghana,» *Food and Chemical Toxicology* , vol. 46, p. 3703–3706, 2008.

Annexe 1.

**Concentrations des pesticides dans
les eaux souterraines**

Niveaux de concentration des pesticides dans les eaux souterraines

Annexe 1.1. Moyennes, écart-types et ranges ($\mu\text{g/L}$) des concentrations des pesticides dans les eaux souterraines sur le site de Niaga

Matière active	Campagne 1			Campagne 2			Campagne 3			Campagne 4		
	moyenne	écart-type	range									
lindane	-	-	nd									
α lindane	-	-	nd									
chlorpyrifos méthyle	-	-	<loq	0,01	0,02	<loq-0,05	0,24	0,51	<loq-0,16	0,04	0,07	0,07-0,15
heptachlor	-	-	nd									
fénitrothion	0,08	0,17	0,38	-	0,00	<loq	-	-	nd	-	-	<loq
malathion	0,05	0,07	0,07-0,16	0,06	0,13	0,03-0,29	-	-	nd	-	-	<loq
chlorpyrifos	0,06	0,07	0,05-0,16	0,03	0,05	0,03-0,11	0,09	0,14	0,12-0,31	0,01	0,01	<loq-0,03
aldrin	-	-	nd	0,00	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
parathion	-	-	nd	0,00	-	nd	0,02	0,05	0,1	-	-	nd
dicofol	0,31	0,47	<loq-1,04	0,14	0,25	<loq-0,57	0,07	0,12	0,07-0,28	0,07	0,08	0,05-0,19
α endosulfan	-	-	nd	-	-	nd	-	-	<loq	-	-	nd
profenofos	-	-	nd	0,00	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
DDE	0,04	0,07	0,03-0,17	0,06	0,09	<loq	0,03	0,06	0,04-0,13	-	-	<loq
DDD	-	-	nd	-	-	<loq	-	-	nd	-	-	nd
β endosulfan	-	-	nd									
DDT	-	-	nd	-	-	<loq	-	-	nd	-	-	nd
λ cyhalothrine	0,03	0,07	<loq-0,15	0,01	0,02	<loq-0,04	0,03	0,07	<loq-0,15	-	-	<loq
deltaméthrine	0,01	0,02	<loq-0,04	0,00	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
diméthoate	0,06	0,13	<loq-0,29	0,12	0,16	<loq-0,31	0,06	0,13	<loq-0,3	0,05	0,12	<loq-0,27
méthomyl	0,05	0,10	0,23	0,04	0,10	<loq-0,22	-	-	<loq	0,03	0,07	<loq-0,15
carbofuran	0,05	0,12	0,26	0,02	0,05	0,1	0,02	0,04	<loq-0,09	0,02	0,05	<loq-0,11

Niveaux de concentration des pesticides dans les eaux souterraines

Annexe 1.2. Moyennes, écart-types et ranges ($\mu\text{g/L}$) des concentrations des pesticides dans les eaux souterraines sur le site de Thiaroye

Matière active	Campagne 1			Campagne 2			Campagne 3			Campagne 4		
	moyenne	écart-type	range									
lindane	-	-	nd									
α lindane	-	-	nd									
chlorpyrifos méthyle	0,01	0,02	<loq-0,05	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
heptachlor	-	-	nd									
fénitrothion	-	-	nd									
malathion	0,08	0,15	0,06-0,34	0,02	0,04	<loq-0,09	0,12	0,19	0,17-0,43	0,07	0,15	<loq-0,33
chlorpyrifos	0,07	0,10	0,1-0,23	0,04	0,05	0,07-0,11	0,24	0,50	<loq-1,13	0,11	0,20	0,09-0,46
aldrin	-	-	nd									
parathion	-	-	nd									
dicofol	0,18	0,24	0,07-0,57	0,12	0,18	<loq-0,39	0,37	0,64	0,08-1,49	0,08	0,17	0,38
α endosulfan	-	-	nd									
profenofos	-	-	nd									
DDE	0,09	0,11	0,02-0,24	0,09	0,15	<loq-0,35	0,04	0,06	0,09-0,11	0,03	0,04	<loq-0,1
DDD	-	-	nd	0,02	0,04	0,09	0,01	0,02	0,05	-	-	nd
β endosulfan	-	-	nd									
DDT	-	-	nd									
λ cyhalothrine	0,05	0,07	<loq-0,17	0,02	0,03	<loq-0,08	0,02	0,05	<loq-0,11	0,02	0,04	0,09
deltaméthrine	0,02	0,04	<loq-0,1	0,02	0,03	0,05-0,07	0,06	0,09	0,09-0,21	-	-	<loq
diméthoate	0,17	0,24	0,31-0,53	0,12	0,16	0,27-0,32	0,10	0,15	0,21-0,31	0,32	0,51	<loq-0,43
méthomyl	-	-	nd	0,03	0,07	0,2	-	-	nd	0,04	0,10	0,22
carbofuran	0,04	0,09	0,20	0,03	0,06	<loq-0,13	0,03	0,06	<loq-0,14	-	-	nd

Annexe 1.3. Moyennes, écart-types et ranges ($\mu\text{g/L}$) des concentrations des pesticides dans les eaux souterraines sur le site de Cambérène

Matière active	Campagne 1			Campagne 2			Campagne 3			Campagne 4		
	moyenne	écart-type	range									
lindane	-	-	nd									
α lindane	-	-	nd									
chlorpyrifos méthyle	0,01	0,03	<loq-0,07	-	-	nd	0,02	0,02	<loq-0,05	0,01	0,03	0,06
heptachlor	-	-	nd									
fénitrothion	-	-	nd	0,03	0,07	0,15	-	-	<loq	-	-	nd
malathion	-	-	nd	0,01	0,01	0,03	0,07	0,16	0,35	-	-	nd
chlorpyrifos	0,12	0,16	0,07-0,38	0,05	0,09	0,03-0,21	0,08	0,12	<loq-0,26	0,05	0,07	0,09-0,16
aldrin	-	-	nd									
parathion	-	-	nd									
dicofol	0,09	0,13	0,05-0,32	0,04	0,06	0,09-0,13	0,05	0,07	<loq-0,15	0,05	0,08	0,05-0,19
α endosulfan	-	-	nd									
profénofos	-	-	nd									
DDE	0,02	0,03	<loq-0,07	0,01	0,03	0,06	0,02	0,03	<loq-0,05	0,01	0,03	0,1
DDD	-	-	nd									
β endosulfan	-	-	nd									
DDT	-	-	nd									
λ cyhalothrine	0,04	0,05	0,08-0,11	0,02	0,03	0,04-0,07	0,02	0,04	<loq-0,09	0,01	0,02	0,05
deltaméthrine	0,01	0,01	0,03	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
diméthoate	0,06	0,13	<loq-0,29	0,06	0,14	<loq-0,32	-	-	<loq	0,07	0,17	<loq-0,29
méthomyl	-	-	<loq	0,06	0,08	<loq-0,18	0,02	0,05	<loq-0,11	0,06	0,13	<loq-0,3
carbofuran	-	-	nd	-	-	<loq	-	-	<loq	0,03	0,08	<loq-0,17

Niveaux de concentration des pesticides dans les eaux souterraines

Annexe 1.4. Moyennes, écart-types et ranges ($\mu\text{g/L}$) des concentrations des pesticides dans les eaux souterraines sur le site de Malika

Matière active	Campagne 1			Campagne 2			Campagne 3			Campagne 4		
	moyenne	écart-type	range									
lindane	-	-	nd									
α lindane	-	-	nd									
chlorpyrifos méthyle	-	-	nd									
heptachlor	-	-	nd									
fénitrothion	-	-	nd									
malathion	0,04	0,06	0,05-0,13	0,01	0,02	0,05	-	-	<loq	0,02	0,05	0,11
chlorpyrifos	0,09	0,10	<loq-0,22	0,05	0,08	0,11-0,16	0,04	0,08	<loq-0,18	0,08	0,14	0,05-0,33
aldrin	-	-	nd									
parathion	-	-	nd									
dicofol	0,07	0,07	<loq-0,17	0,08	0,11	0,17-0,22	0,01	0,03	0,06-1,07	0,05	0,07	0,08-0,15
α endosulfan	-	-	nd									
profénofos	-	-	nd									
DDE	0,02	0,04	0,03-0,09	0,02	0,04	0,09	0,01	0,02	0,01-0,05	-	-	<loq
DDD	-	-	nd									
β endosulfan	-	-	nd									
DDT	-	-	nd									
λ cyhalothrine	-	-	nd									
deltaméthrine	-	-	nd									
diméthoate	0,07	0,16	<loq-0,35	0,06	0,14	<loq-0,31	0,08	0,18	<loq-0,40	0,07	0,16	<loq-0,36
méthomyl	-	-	nd	-	-	nd	0,05	0,10	<loq-0,23	0,08	0,11	<loq-0,22
carbofuran	0,12	0,14	0,16-0,31	0,05	0,12	<loq-0,26	0,07	0,10	<loq-0,21	-	-	<loq

Annexe 2.

**Concentrations des pesticides dans
les sols**

Annexe 2.1. Moyennes, écart-types et ranges ($\mu\text{g}/\text{kg}$) des concentrations des pesticides dans les sols sur le site de Niaga

Matière active	Campagne 1			Campagne 2			Campagne 3			Campagne 4		
	moyenne	écart-type	range	moyenne	écart-type	range	moyenne	écart-type	range	moyenne	écart-type	range
chlorpyrifos méthyle	6,7	9,9	nd-25,3	2,9	5,0	nd-11,7	3,8	6,9	nd-17,2	2,4	4,2	nd-9,7
fénitrothion	-	-	nd-<loq	-	-	nd-<loq	2,7	7,2	nd-19	-	-	nd-<loq
malathion	5,9	10,0	nd-25,6	3,5	5,0	nd-18,3	3,9	6,6	nd-13,5	6,2	11,2	nd-27,9
chlorpyrifos	9,1	15,3	nd-36,5	1,0	2,6	nd-6,9	7,2	12,6	nd-34,3	5,3	9,1	nd-20,3
parathion	-	-	nd-<loq	-	-	nd-<loq	-	-	nd	-	-	nd-<loq
dicofol	39,2	70,1	nd-195,3	22,6	23,3	nd-49	25,8	35,7	nd-102	10,5	11,6	nd-29,3
α endosulfan	-	-	nd-<loq	2,2	5,8	nd-15,3	-	-	nd-<loq	-	-	nd
profénofos	-	-	nd	-	-	nd-<loq	-	-	nd-<loq	-	-	nd
DDE	31,6	56,3	7,1-158,6	18,8	35,3	nd-97,9	15,5	24,1	nd-68,7	14,3	24,7	nd-65,7
DDD	-	-	nd-<loq	-	-	nd-<loq	-	-	nd-<loq	-	-	nd-<loq
β endosulfan	4,5	11,8	nd-31,3	2,4	4,1	nd-9,3	-	-	nd-<loq	-	-	nd
DDT	-	-	nd-<loq	1,9	5,1	nd-13,4	-	-	nd	-	-	nd
λ cyhalothrine	15,9	29,3	nd-81	2,8	2,7	nd-6,6	22,3	48,9	nd-132,7	13,1	17,9	nd-43,9
deltaméthrine	8,2	12,2	nd-31,1	6,4	9,0	nd-23,4	4,8	6,6	nd-16,4	2,6	5,1	nd-13,5
diméthoate	6,0	10,3	nd-23,2	8,1	14,3	nd-34,8	7,7	13,2	nd-28,9	5,6	9,5	nd-21,1
méthomyl	4,6	8,2	nd-20,5	3,7	9,9	nd-26,1	8,2	14,2	nd-32,3	2,3	6,2	nd-16,4
carbofuran	13,8	23,3	nd-63,6	7,4	15,7	nd-41,9	1,8	4,7	nd-12,4	-	-	nd-<loq

Annexe 2.2. Moyennes, écart-types et ranges ($\mu\text{g}/\text{kg}$) des concentrations des pesticides dans les sols sur le site de Thiaroye

Matière active	Campagne 1			Campagne 2			Campagne 3			Campagne 4		
	moyenne	écart-type	range	moyenne	écart-type	range	moyenne	écart-type	range	moyenne	écart-type	range
chlorpyrifos méthyle	-	-	nd-<loq	-	-	nd	-	-	nd-<loq	-	-	nd
fénitrothion	-	-	nd-<loq	-	-	nd	-	-	nd-<loq	-	-	nd
malathion	2,8	3,6	nd-7,9	3,5	5,9	nd-16	3,4	4,6	nd-11,4	3,1	5,4	nd-12,4
chlorpyrifos	1,2	3,1	nd-8,3	5,0	8,6	nd-23,5	3,5	3,4	nd-5,1	9,7	16,8	nd-45,8
parathion	0,9	2,4	nd	-	-	nd	-	-	nd-<loq	-	-	nd
dicofol	17,4	13,4	<loq-38,7	11,6	15,7	nd-40	30,7	73,6	nd-197,5	17,5	32,6	nd-90,1
α endosulfan	6,0	9,2	nd-22,7	8,2	21,8	nd-57,6	2,0	4,3	nd-11,4	1,5	4,0	nd-10,6
profénofos	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
DDE	14,1	9,7	2,56-27,3	9,9	9,2	nd-22,6	7,9	9,7	nd-22,3	9,5	8,8	nd-24,3
DDD	1,3	1,7	nd-4,1	0,4	1,0	nd-2,5	0,6	1,5	nd-4	-	-	nd
β endosulfan	2,1	5,6	nd-14,8	6,3	16,6	nd-43,9	3,5	9,2	nd-24,4	-	-	nd
DDT	1,1	2,8	nd-7,5	-	-	nd-<loq	-	-	nd	-	-	nd
λ cyhalothrine	21,9	34,1	nd-86,3	6,0	11,4	nd-29,39	2,2	3,8	nd-8,1	6,4	12,8	nd-34,1
deltaméthrine	8,6	13,9	nd-37,6	8,2	14,9	nd-37,56	12,2	21,8	nd-59,1	6,4	8,3	nd-19,7
diméthoate	7,6	13,6	nd-33,4	3,2	8,3	nd-22,07	11,9	21,0	nd-51,1	8,3	14,2	nd-29,5
méthomyl	2,1	5,7	nd-15	2,4	6,4	nd-16,91	3,6	9,5	nd-25,1	-	-	nd-<loq
carbofuran	-	-	nd	-	-	nd	3,8	10,0	nd-26,5	1,8	4,8	nd-12,7

Annexe 2.3. Moyennes, écart-types et ranges ($\mu\text{g}/\text{kg}$) des concentrations des pesticides dans les sols sur le site de Cambérène

Matière active	Campagne 1			Campagne 2			Campagne 3			Campagne 4		
	moyenne	écart-type	range									
chlorpyrifos méthyle	2,5	4,9	nd-13,3	-	-	nd-<loq	5,3	7,7	nd-20,5	3,4	5,6	nd-14
fénitrothion	-	-	nd-<loq	-	-	<loq	1,3	3,8	nd-11,4	-	-	nd
malathion	0,3	0,9	nd-2,4	2,7	4,7	nd-14,6	0,5	1,5	nd-4,4	1,8	3,7	nd-10,4
chlorpyrifos	9,7	12,0	nd-35,1	1	1,5	nd-3,5	9,9	19,6	nd-59,8	2,4	3,7	nd-9,3
parathion	-	-	nd									
dicofol	14,0	19,8	nd-59,3	9	18,7	nd-57,5	23,1	37,6	nd-121	11,6	14,8	nd-35,6
α endosulfan	-	-	nd									
profénofos	4,2	11,8	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
DDE	10,2	10,4	nd-22,8	3,4	4,5	nd-10,9	5,6	7,9	nd-21,4	5,5	5	nd-15,6
DDD	-	-	nd									
β endosulfan	-	-	nd									
DDT	-	-	nd									
λ cyhalothrine	4,7	7,0	nd-16,4	1,8	3,7	nd-9,5	2,2	4,5	nd-12,3	3,3	5,6	nd-15,7
deltaméthrine	5,8	11,1	nd-28,7	4,4	7,7	nd-21,4	8,2	14,3	nd-43,8	11	16,7	nd-38,2
diméthoate	5,2	9,7	nd-21,8	4,4	8,2	nd-18,6	7,1	13,3	nd-30,6	5,9	11,7	nd-29,4
méthomyl	3,5	6,6	nd-15,4	1,5	4,1	nd-<loq	3,2	6,1	nd-15,5	-	-	<loq
carbofuran	1,4	3,9	nd-11	3,6	7,7	nd-21,7	-	-	nd-<loq	-	-	nd

Annexe 2.4. Moyennes, écart-types et ranges ($\mu\text{g}/\text{kg}$) des concentrations des pesticides dans les sols sur le site de Malika

Matière active	Campagne 1			Campagne 2			Campagne 3			Campagne 4		
	moyenne	écart-type	range	moyenne	écart-type	range	moyenne	écart-type	range	moyenne	écart-type	range
chlorpyrifos méthyle	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
fénitrothion	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
malathion	0,8	1,5	nd-3,3	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
chlorpyrifos	0,4	1,1	2,9	-	-	nd	2,5	5,6	nd-14,9	1,8	4	nd-10,8
parathion	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
dicofol	9,8	8,9	nd-27,4	2,5	3,2	nd-7,2	4,8	6,2	nd-13,2	-	-	<loq
α endosulfan	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
profénofos	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
DDE	12,4	12,7	nd-36,8	2,8	2,3	nd-6	3,4	5,8	nd-15,9	5,1	4,1	nd-10,1
DDD	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
β endosulfan	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
DDT	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
λ cyhalothrine	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
deltaméthrine	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd	-	-	nd
diméthoate	8,7	14,9	nd-33,7	3,1	8,2	21,7	8,5	15,2	nd-37,1	6,3	11	nd-25,9
méthomyl	-	-	<loq	-	-	nd	2,1	5,5	14,5	-	-	<loq
carbofuran	4	6,9	nd-15,4	2,6	6,9	18,4	-	-	<loq	-	-	nd

Annexe 3.

Concentrations des pesticides dans les légumes

Annexe 3.1. Moyennes, écart-types et ranges (mg/kg) des concentrations des pesticides dans les légumes sur le site de Niaga

Matière active	Chou				Tomate			
	Moyenne	écart-type	Range	LMR UE	Moyenne	écart-type	Range	LMR UE
lindane	-	-	nd	-	-	-	nd	-
α lindane	-	-	nd	-	-	-	nd	-
chlorpyrifos méthyle	0,035	0,124	nd-0,533	0,05	-	-	nd	0,5
heptachlor	-	-	nd	-	-	-	nd	-
fénitrothion	0,028	0,100	nd-0,537	0,01	0,187	0,363	nd-0,974	0,01
malathion	0,021	0,095	nd-0,516	0,02	0,062	0,199	0,084-0,719	0,02
chlorpyrifos	0,255	0,477	nd-1,712	1	0,135	0,247	nd-0,643	0,5
aldrin	-	-	nd	0,01	-	-	nd	0,01
parathion	0,003	0,014	nd-0,076	0,01	-	-	nd	0,05
dicofol	0,097	0,219	nd-1,136	0,02	0,120	0,287	0,053-1,054	1
Σ endosulfans	0,003	0,014	nd-0,083	0,05	-	-	nd	0,05
profénofos	-	-	nd	0,05	-	-	nd	10
Σ DDTs	0,022	0,062	nd-0,26	0,05	0,015	0,042	nd-0,15	0,05
λ cyhalothrine	0,316	0,512	nd-1,795	0,2	0,052	0,089	0,153-0,262	0,1
deltaméthrine	0,087	0,254	nd-1,095	0,1	-	-	nd	0,3
diméthoate	0,038	0,058	nd-0,174	0,02	0,018	0,058	nd-0,209	0,02
méthomyl	0,003	0,013	nd-0,062	0,02	-	-	-	0,02
carbofuran	0,020	0,056	nd-0,281	0,02	0,006	0,021	nd-0,074	0,02

Annexe 3.2. Moyennes, écart-types et ranges (mg/kg) des concentrations des pesticides dans les légumes sur le site de Thiaroye

Matière active	Salade				Tomate			
	Moyenne	écart-type	Range	LMR UE	Moyenne	écart-type	Range	LMR UE
lindane	-	-	nd	-	-	-	nd	-
α lindane	-	-	nd	-	-	-	nd	-
chlorpyrifos méthyle	0,003	0,016	0,083	0,05	-	-	nd	0,5
heptachlor	-	-	nd	-	-	-	nd	
fénitrothion	-	-	nd	0,0	-	-	nd	0,01
malathion	0,001	0,008	nd-0,039	0,02	0,021	0,059	nd-0,205	0,02
chlorpyrifos	0,144	0,315	nd-1,194	0,05	0,105	0,226	nd-0,767	0,5
aldrin	-	-	nd	0,01	-	-	nd	0,01
parathion	-	-	nd	0,05	-	-	nd	0,05
dicofol	0,062	0,107	nd-0,273	0,02	0,054	0,108	nd-0,357	1
∑ endosulfans	0,001	0,007	0,037	0,05	-	-	nd	0,05
profénofos	0,035	0,179	0,932	0,05	-	-	nd	10
∑ DDTs	0,009	0,021	nd-0,086	0,05	0,012	0,024	nd-0,072	0,05
λ cyhalothrine	0,222	0,395	nd-1,306	0,5	0,033	0,052	nd-0,126	0,1
deltaméthrine	0,009	0,029	nd-0,119	0,5	-	-	nd	0,3
diméthoate	0,036	0,059	nd-0,228	0,02	-	-	nd	0,02
méthomyl	-	-	nd	0,02	-	-	nd	0,02
carbofuran	0,003	0,018	nd-0,094	0,02	0,011	0,025	nd-0,075	0,02

Annexe 3.3. Moyennes, écart-types et ranges (mg/kg) des concentrations des pesticides dans les légumes sur le site de Cambérène

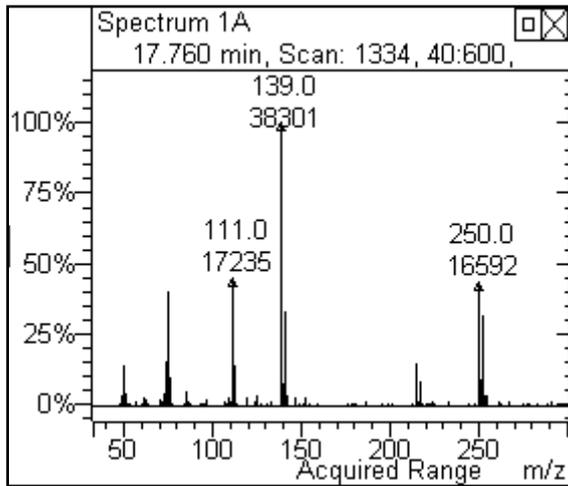
Matière active	Salade				Tomate			
	Moyenne	écart-type	Range	LMR UE	Moyenne	écart-type	Range	LMR UE
lindane	-	-	nd	-	-	-	nd	-
α lindane	-	-	nd	-	-	-	nd	-
chlorpyrifos méthyle	0,025	0,125	<loq-0,061	0,05	0,00	0,01	0,047	0,5
heptachlor	-	-	nd	-	-	-	nd	-
fénitrothion	0,026	0,109	<loq-0,533	0,0	0,004	0,019	<loq-0,087	0,01
malathion	0,016	0,038	<loq-0,144	0,02	0,008	0,020	<loq-0,072	0,02
chlorpyrifos	0,067	0,166	<loq-0,713	0,05	0,037	0,058	<loq-0,182	0,5
aldrin	-	-	nd	0,01	-	-	nd	0,01
parathion	-	-	nd	0,05	-	-	nd	0,05
dicofol	0,061	0,117	<loq-0,466	0,02	0,062	0,169	<loq-0,752	1
Σ endosulfans	-	-	nd	0,05	-	-	nd	0,05
profénofos	-	-	nd	0,05	0,005	0,021	0,094	10
Σ DDTs	0,009	0,019	<loq-0,072	0,05	0,012	0,027	<loq-0,098	0,05
λ cyhalothrine	0,061	0,103	<loq-0,361	0,5	0,060	0,169	<loq-0,71	0,1
deltaméthrine	0,018	0,067	<loq-0,325	0,5	-	-	<loq	0,3
diméthoate	0,025	0,049	<loq-0,182	0,02	0,015	0,038	<loq-0,138	0,02
méthomyl	0,012	0,029	<loq-0,123	0,02	0,005	0,014	<loq-0,049	0,02
carbofuran	-	-	nd	0,02	-	-	nd	0,02

Annexe 3.3. Moyennes, écart-types et ranges (mg/kg) des concentrations des pesticides dans les légumes sur le site de Malika

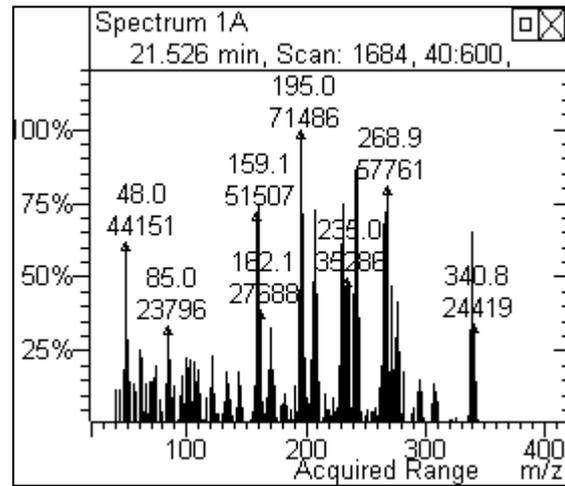
Matière active	Salade				Tomate			
	Moyenne	écart-type	Range	LMR UE	Moyenne	écart-type	Range	LMR UE
lindane	-	-	nd	-	-	-	nd	-
α lindane	-	-	nd	-	-	-	nd	-
chlorpyrifos méthyle			nd	0,05			nd	0,5
heptachlor	-	-	nd	-	-	-	nd	
fénitrothion	-	-	nd	0,0	-	-	nd	0,01
malathion	-	-	nd	0,02	-	-	nd	0,02
chlorpyrifos	0,018	0,039	<loq-0,171	0,05	0,050	0,147	<loq-0,515	0,5
aldrin	-	-	nd	0,01	-	-	nd	0,01
parathion	-	-	nd	0,05	-	-	nd	0,05
dicofol	0,035	0,053	<loq-0,162	0,02	0,031	0,046	<loq-0,134	1
Σ endosulfans	-	-	nd	0,05	-	-	nd	0,05
profénofos	-	-	nd	0,05	-	-	nd	10
Σ DDTs	0,009	0,018	<loq-0,063	0,05	0,010	0,016	<loq-0,043	0,05
λ cyhalothrine	0,012	0,031	<loq-0,12	0,5	0,027	0,051	<loq-0,137	0,1
deltaméthrine	0,002	0,012	0,063	0,5	-	-	nd	0,3
diméthoate	0,014	0,030	<loq-0,085	0,02	0,043	0,054	<loq-0,136	0,02
méthomyl	0,002	0,010	0,052	0,02	-	-	nd	0,02
carbofuran	0,006	0,018	<loq-0,079	0,02	0,003	0,011	<loq-0,038	0,02

Annexe 4.

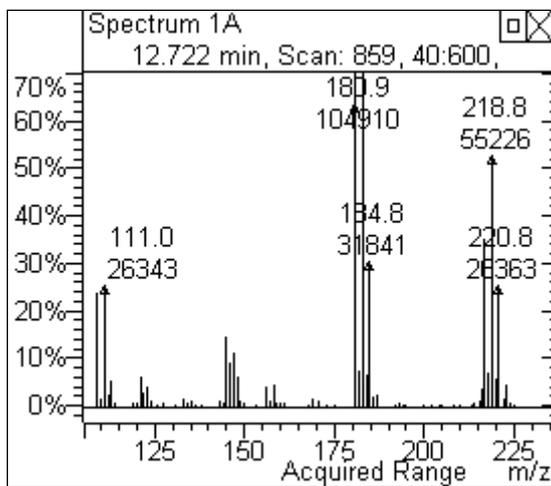
Spectres de masse des pesticides



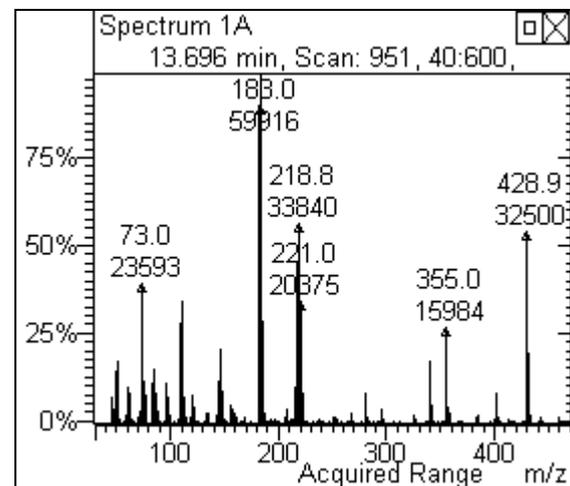
dicofol



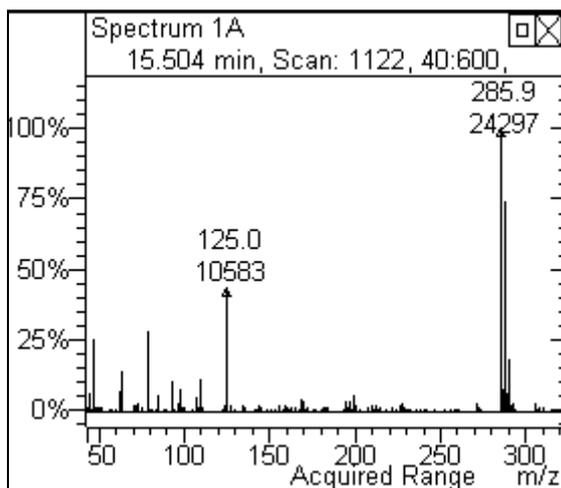
α endosulfan



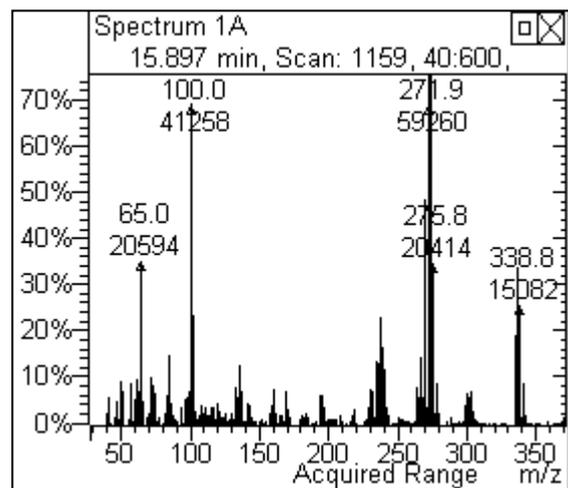
lindane



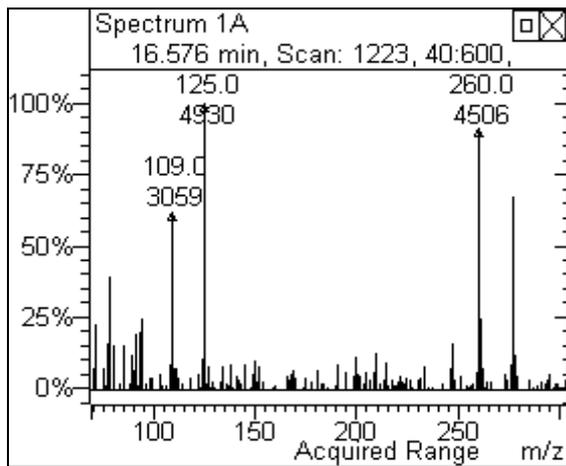
α lindane



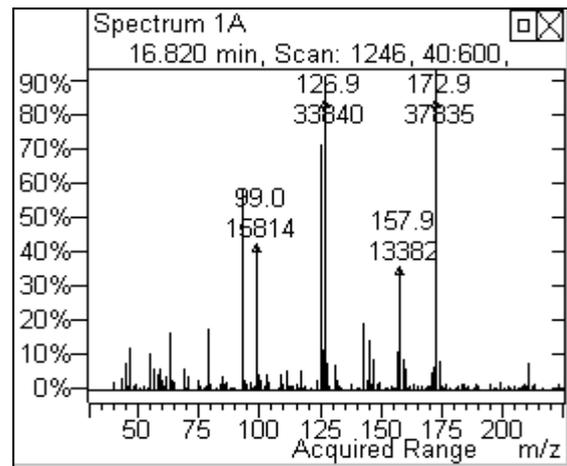
chlorpyrifos méthyle



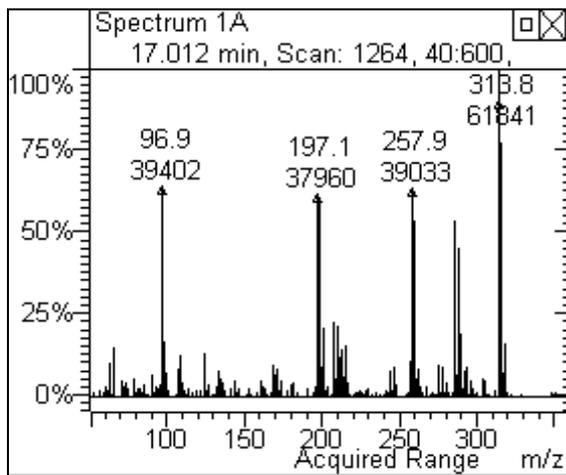
heptachlor



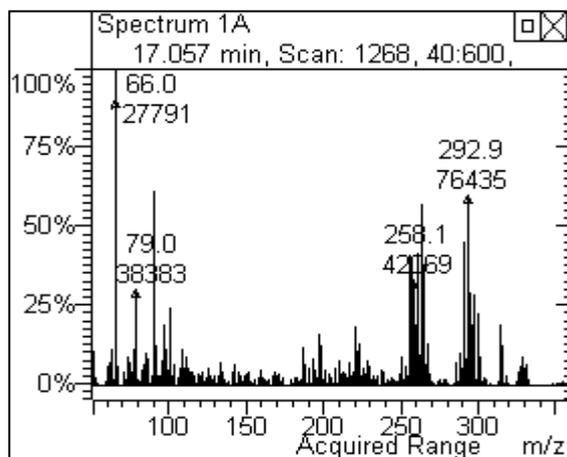
fénitrothion



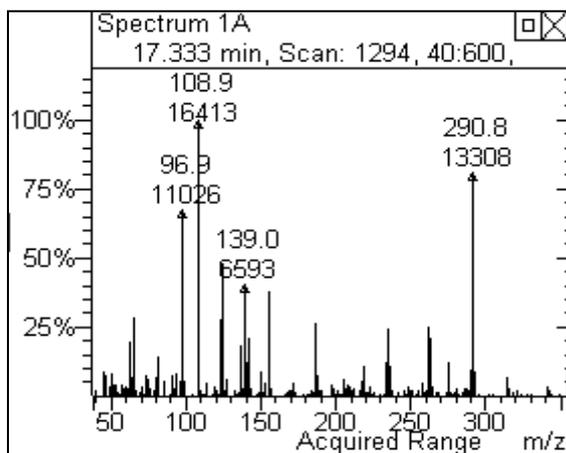
malathion



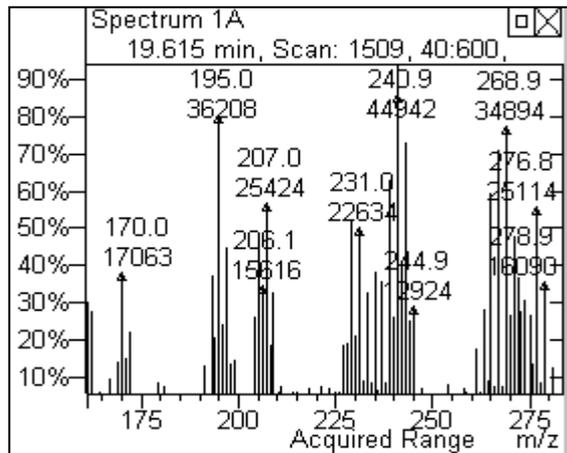
chlorpyrifos



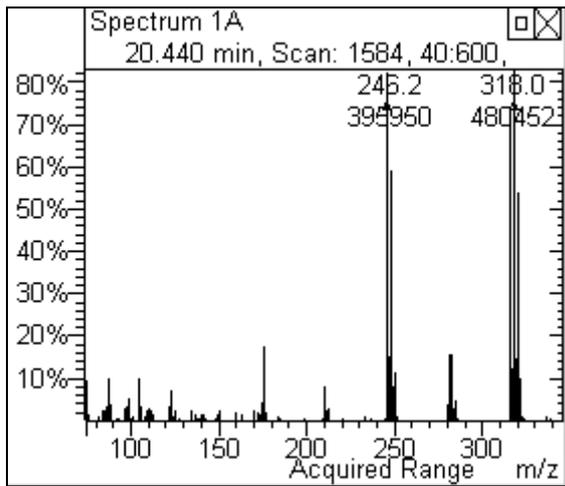
aldrin



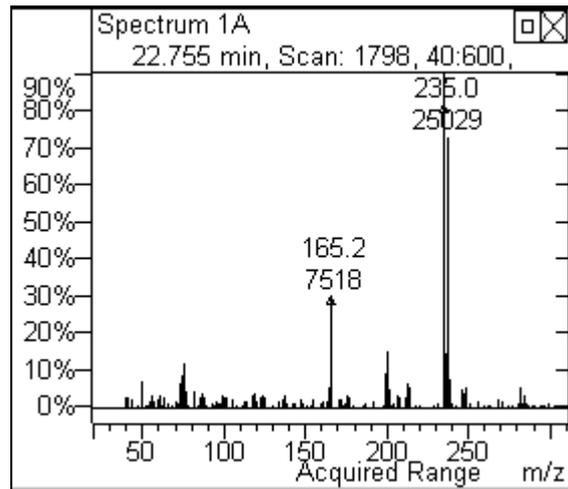
parathion



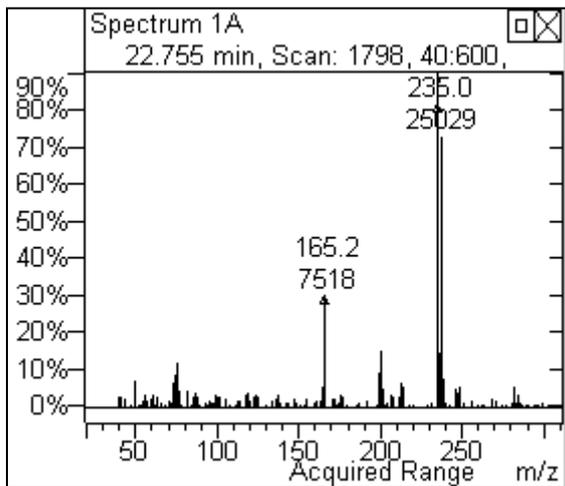
β endosulfan



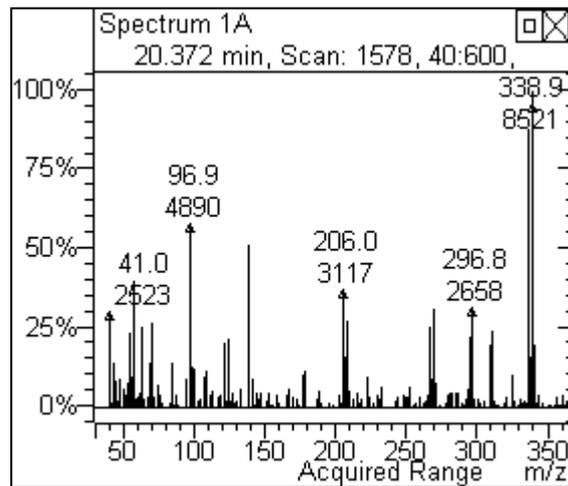
DDE



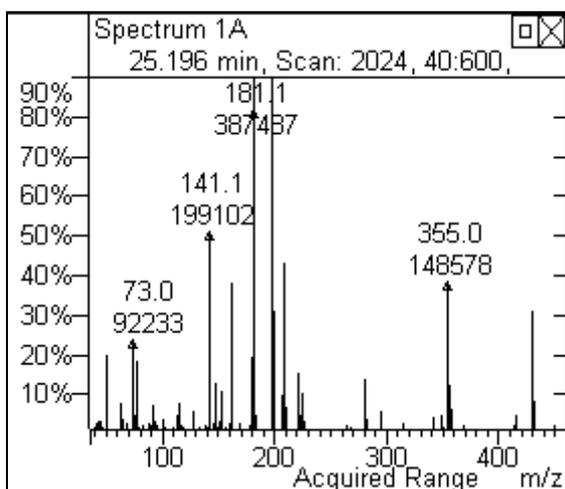
DDD



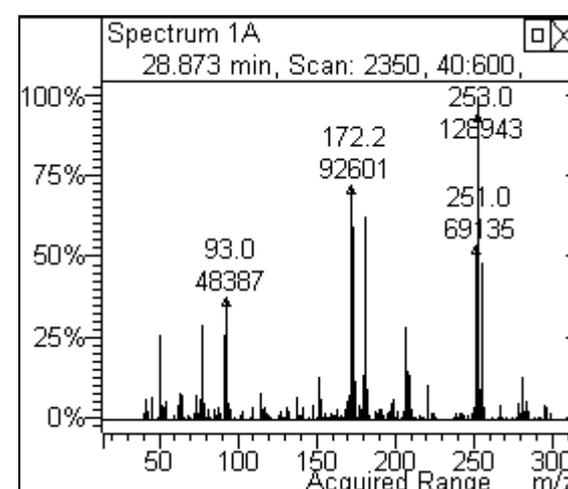
DDT



profénofos



λ cyhalothrine



deltaméthrine

Résumé de la thèse

L'agriculture urbaine dans la zone des Niayes de Dakar fournit 60% des besoins en légumes de cette région à fort taux d'urbanisation. Les maraîchers de cette zone ont de plus en plus recours aux pesticides pour lutter contre les ravageurs et maladies des cultures. Les objectifs de ce travail sont de tenter de répondre à la problématique suivante: les pratiques d'utilisation des pesticides ont-elles un impact sur la qualité des ressources environnementales dans cette zone? La consommation des produits horticoles et des eaux souterraines de cette zone comporte-t-elle un risque pour les populations? Nous avons tenté de répondre à ces questions par le biais d'enquêtes de terrain et d'analyses.

Les résultats des enquêtes ont mis en évidence l'application de diverses matières actives appartenant aux organophosphorés, organochlorés, carbamates et pyréthriinoïdes sur une variété de spéculations. Les pesticides appliqués ne sont pas généralement homologués et certains d'entre eux sont des polluants organiques persistants et donc interdits d'utilisation au Sénégal. Les pratiques d'utilisation (fréquences, quantités appliquées, conditions de stockage, méthodes d'élimination des emballages) ne respectent pas les règles prescrites par les bonnes pratiques agricoles. Les analyses ont porté sur 80 échantillons d'eaux souterraines, 119 de sol et 175 de légumes, collectés au niveau des sites de Niaga, de Thiaroye, de Cambérène et de Malika sur quatre campagnes. Les résultats montrent des niveaux de contamination environnementale élevés de la zone des Niayes avec la détection de 15 (eaux souterraines et légumes) et de 17 (sol) pesticides sur 21 recherchés. Dans toutes les matrices, les molécules ayant été détectées à des fréquences élevées sont celles qui avaient enregistré des fréquences de citation d'au minimum 6%. Près de 56% des points d'eau ont présenté au moins une substance dont la concentration moyenne est supérieure à la norme de qualité correspondante et 38% ne respectaient pas la norme de concentration totale. Pour les légumes, des pourcentages de non-conformité variant entre 58 et 76% selon les sites ont été obtenus.

Les apports journaliers estimés ont montré que près de 80% des quantités de résidus de pesticide ingérables correspondent aux résidus des trois premières classes de pesticides (extrêmement dangereux, hautement dangereux et modérément dangereux) selon l'OMS. Cette observation montre que le risque lié à l'exposition des populations à l'eau et aux aliments contaminés est réel.

Mots clés: *pesticide, management, environnement, contamination, analyses, eau, sol, légumes.*

Thesis abstract

Urban agriculture in the Niayes zone of Dakar provides 60% of the vegetable needs of this region which has a high urbanization rate. Farmers in this area rely heavily on pesticides to protect crops from pests and diseases. The main objectives of this work were to try to answer the following questions: Do pesticide use patterns and management have an impact on the quality of environmental resources of the area? Does consumption of horticultural products and groundwater of this area pose a risk? We tried to bring answers through field surveys and analyses.

The survey results showed the application of various pesticides belonging to organophosphates, organochlorines, carbamates and pyrethroids on a variety of speculations. Pesticides applied are not generally approved and some of them are persistent organic pollutants and thus prohibited for use in Senegal. Use practices (frequency, amount, storage conditions, packaging disposal) do not respect the rules of good agricultural practices.

The analyses were performed on 80 groundwater samples, 119 of soil samples and 175 of vegetables collected at Niaga, Thiaroye, Cambérène and Malika during 4 campaigns. Results show high contamination levels of the environment with detection of 15 (in groundwater and vegetables) and 17 (in soil) pesticides out of 21. The molecules that have been detected with high frequencies in the matrices are those cited with frequencies greater than 6%. Nearly 56% of groundwater samples showed at least one substance with level exceeding the corresponding standard. 38% did not meet the standard set for total residues concentration. For vegetables, the percentages of exceeding standards ranged between 58 and 76% depending on the site.

The estimated daily intake showed that nearly 80% of pesticide residues belong to the following WHO classes (extremely hazardous, highly hazardous and moderately hazardous). This observation evidences the risk of human exposure to contaminated food and water.

Keywords: *pesticide, management, environment, contamination, analyses, water, soil, vegetables.*