



HAL
open science

Etude analytique de pesticides utilisés dans la zone des Niayes par la méthode de fluorescence photo induite et développement d'un système automatique d'alerte

Ndeye Arame Diop-Seck

► To cite this version:

Ndeye Arame Diop-Seck. Etude analytique de pesticides utilisés dans la zone des Niayes par la méthode de fluorescence photo induite et développement d'un système automatique d'alerte. Chimie analytique. Université de Bretagne occidentale - Brest; Université Alioune Diop (Bambey), 2022. Français. NNT : 2022BRES0107 . tel-04146752

HAL Id: tel-04146752

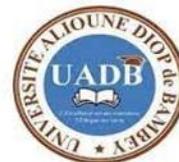
<https://theses.hal.science/tel-04146752v1>

Submitted on 30 Jun 2023

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.

THESE DE DOCTORAT EN COTUTELLE INTERNATIONALE DE



L'UNIVERSITE DE BRETAGNE OCCIDENTALE

ECOLE DOCTORALE N° 596

MATIERE, MOLECULES, MATERIAUX

SPECIALITE : CHIMIE ANALYTIQUE

ET

L'UNIVERSITE ALIOUNE DIOP DE BAMBEY

ECOLE DOCTORALE N° 10

Sciences et Techniques et des Sciences de la Société (EDSTSS)

SPECIALITE : PHOTOCHEMIE (CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT)

Par **Ndeye Arame DIOP- SECK**

Étude analytique de pesticides utilisés dans la zone des Niayes par la méthode de fluorescence photo induite et développement d'un système automatique d'alerte

Thèse présentée et soutenue à Bambey, le 15 décembre 2022

Unités de recherche : Laboratoire d'Optique et Magnétisme – OPTIMAG – Brest

Sciences Appliquées et Technologies de l'information et de la Communication
- Bambey

Rapporteurs avant soutenance :

Jean Jacques AARON	Professeur Emérite, Université Gustave Eiffel, Paris
Atanasse COLY	Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar
Lamine CISSE	Maitre de Conférences, Université Cheikh Anta Diop de Dakar

Composition du Jury :

Président de jury : Atanasse COLY	Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar
Examineurs : Laure DESCHAMPS	Maitre de Conférences, Université de Bretagne Occidentale
Pape Abdoulaye DIAW	Maitre de Conférences, Université Alioune Diop de Bambey
Jean Jacques AARON	Professeur Emérite, Université Gustave Eiffel, Paris
Lamine CISSE	Maitre de Conférences, Université Cheikh Anta Diop de Dakar
Dir. de thèse : Philippe GIAMARCHI	Professeur, Université de Bretagne Occidentale
Co-dir. de thèse : Mame Diabou GAYE-SEYE	Professeur, Université Cheikh Anta Diop de Dakar
Co-dir. de thèse : Moussa DIENG	Professeur, Université Alioune Diop de Bambey

DEDICACES

*Je dédie ce travail à la mémoire de mon défunt père
Mabèye DIOP et à ma petite fille chérie, reposez en
paix.*

Au Professeur Mouhamadou Moustapha SOW,

Au Doctorant Ibrahima Camara BADIANE,

A ma belle-mère Ndèye Marième CISS,

Que Dieu les accueille au paradis céleste

A ma maman Tabara SY, longue vie à vous

A mon cher mari, Abasse SECK

A toute ma famille et belle famille

A mes amis

Remerciements

Cette thèse en co-tutelle a été élaborée grâce à la collaboration entre les laboratoires Équipe des Matériaux, Electrochimie et Photochimie Analytiques de l'Université Alioune Diop de Bambey sous la supervision du **Docteur Pape Abdoulaye DIAW** et du laboratoire d'Optique et de Magnétisme de l'Université de Bretagne Occidentale sous la Direction du Professeur **Philippe GIAMARCHI**.

Je témoigne toute ma gratitude à ma Directrice de thèse la **Professeure Mame Diabou GAYE-SEYE** de l'Université Cheikh Anta DIOP de Dakar, pour son encadrement tout au long de cette thèse. Qu'elle soit aussi remerciée pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour ces nombreux encouragements.

Je remercie mon Directeur de thèse du côté de l'Université de Bretagne Occidentale, le **Professeur Philippe GIAMARCHI**. Cette thèse étant le fruit d'une collaboration de trois années entre la France et le Sénégal, ce dernier m'a assistée sur le plan professionnel et social. Je ne saurais vous dire son degré d'humanisme en quelques mots. C'est à ses côtés que j'ai compris ce que rigueur et précision voulaient dire. Je salue surtout l'immensité de ces connaissances scientifiques, qu'il n'hésite pas à partager avec plaisir et en toute modestie. Je vous exprime professeur, ma reconnaissance la plus sincère et la plus totale.

Je tiens à remercier le **Professeur Moussa DIENG** pour avoir accepté de s'associer à ce travail et facilité la co-tutelle.

Je remercie du fond du cœur mon superviseur, **Dr Pape Abdoulaye DIAW** qui fut mon Directeur de Mémoire en M2. C'est grâce à lui que j'ai obtenu la Bourse de Coopération Française me permettant de réaliser mes travaux de thèse. Je peux dire que cette thèse est le fruit de son accompagnement sans relâche. Il n'a ménagé aucun effort pour parfaire ce travail.

J'adresse tous mes remerciements à tous les membres du Jury notamment **Pr Jean Jacques AARON**, de l'Université Gustave Eiffel, Paris, **Pr. Atanasse COLY**, au **Pr. Lamine CISSÉ** de l'université Cheikh Anta DIOP de Dakar, **Pr Laure DESCHAMPS** de l'Université de Bretagne Occidentale, **Pr. Moussa DIENG** et **Dr Pape Abdoulaye DIAW** de l'Université Alioune Diop de Bambey.

Mes vifs remerciements aux **Professeurs AARON et COLY** d'avoir été les évaluateurs externes à mi-parcours de ce travail de thèse.

J'exprime ma gratitude à mon encadreur de toujours mon mari **Abasse SECK**. Je n'ai pas les mots pour qualifier ce GRAND MONSIEUR. C'est grâce à lui que j'ai pu concilier bonheur de recherche et femme mariée pendant tout mon cursus universitaire. Sa patience, sa compréhension, ses innombrables sacrifices et son accompagnement sans interruption font de moi la femme que je suis. Et je tiens également à te remercier pour sa participation et les efforts consentis pour la réalisation de ce manuscrit, un grand merci pour mon cher mari.

Il m'est impossible d'oublier mon beau-frère **Cheikh Elhadji Malick SY SECK** pour son aide précieuse pour la relecture de ce document. Il a toujours fait de son possible pour m'aider, un grand merci mon ami.

Enfin, un grand merci à tous les gens, qui ont répondu avec calme et patience aux questions quotidiennes dont je les accablais.

Je remercie toutes les personnes avec qui j'ai partagé mes études et particulièrement ces années de thèse. Mes derniers remerciements vont à l'endroit de ma famille ma maman, ma belle-mère, mon beau-père, ma fille, mes sœurs, mes frères qui ont tout fait pour m'aider, qui m'ont soutenu et surtout assisté dans tout ce que j'ai entrepris.

Merci au Service de Coopération et d'Action Culturelle (SCAC) plus précisément à **Sokhna KANE** et à **Ndeye Moussou NDAW** pour leur accompagnement durant ces trois années.

Table des matières

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	15
<i>CHAPITRE I</i>	19
<i>SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE</i>	19
I-1. GENERALITES SUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES	20
I-1.1. Les contaminants organiques.....	20
I-1.2. Classification.....	22
I-2. UTILISATION DES PESTICIDES	24
I-2.1. Utilisation des pesticides dans l'agriculture et la santé publique	24
I-2.2. Utilisation des pesticides en France	25
I-2.3. Situation agricole et utilisation des pesticides au Sénégal	26
I-2.4. Utilisation des pesticides dans la zone des Niayes	27
I-3. MODES D'ACTION DES PESTICIDES	30
I-4. GENERALITES SUR LES PESTICIDES ETUDIES	33
I-4.1. Acétamipride (ACP).....	35
I-4.2. Flupyradifurone (FPD).....	37
I-4.3. Alpha-Cypermethrine (CYP).....	38
I-4.4. Le fipronil (FPN).....	39
I-5. LES BASES THEORIQUES DE LA FLUORESCENCE	40
I-5.1. Principe de la fluorescence	40
I-5.2. Principe de la spectrofluorimétrie	42
I-6. METHODES D'ANALYSES DES PESTICIDES	43
I-6.1. Méthodes chromatographiques.....	43
I-6.2. Méthodes spectroscopiques et autres	45
I-6.3. Méthodes fluorimétriques	46
I-7. CONCLUSION	47
<i>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE I</i>	48
<i>CHAPITRE II</i>	62
<i>MATERIELS ET METHODES UTILISES POUR LA QUANTIFICATION DES PESTICIDES ETUDIES</i> 62	
II-1. INTRODUCTION	63
II-2. PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE	63
II-2.3. Cadre géologique	64
II-2.4. Conditions climatiques	64
II-2.5. Sols et espaces de production agricole	65
II-3. CARACTERISTIQUES DE LA NAPPE PHREATIQUE DE LA ZONE	65
II-3.1. Profondeur de la nappe	65
II-3.2. Qualité chimique des eaux	66
II-4. ETUDE DE TERRAIN ET ECHANTILLONNAGE	67
II-5. MATERIEL POUR LA PIF CLASSIQUE	68
II-5.1. Produits chimiques	68
II-5.2. Procédure expérimentale	69
II-5.3. Instrumentation	70
II-5.4. Comparaison des dispositifs d'irradiation (lampes au mercure et germicide)	71
II-6. MATERIEL POUR LES SYSTEMES AUTOMATIQUE EN LIGNE : AUTOPIF	73
II-6.1. Description de la pompe péristaltique (Minipuls)	74
II-6.2. Système d'excitation (Diodes UV).....	74

II-6.3. Les détecteurs : spectromètre et caméra	75
II-7. PRINCIPES DES TECHNIQUES UTILISEES	76
II-8. PURIFICATION DES ECHANTILLONS	80
II-9. VALIDATION DES ANALYSES	81
II- 9.1. Validation d'une droite d'étalonnage	81
II-9.2. Étude des résidus	81
II-10. ANALYSE DE LA VARIANCE	81
II-11. ÉTUDE DES EFFETS MATRICES	83
II-11.1 Détermination statistique des LD et LQ.....	83
II-11.2. Méthode des ajouts dosés ou d'addition standard.....	84
II-11.3. Préparation des solutions.....	85
II-11.4. Procédure	85
II-12. INTERFERENCE	86
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE II.....	88
CHAPITRE III	90
ANALYSE COMPARÉE PAR PIF DES TROIS PESTICIDES ÉTUDIÉS	90
III-1. INTRODUCTION	91
III-2. PROCEDURE EXPERIMENTALE ET PROFIL DES PESTICIDES D'ETUDE EN FLUORESCENCE.....	91
III-2.1. Profil des pesticides d'étude en fluorescence	91
III-3. RESULTATS ET DISCUSSION	92
III-3.1. Détermination des matrices d'excitation-émission de fluorescence	92
III-3.2. Effet des solvants sur la fluorescence des molécules	98
III-3.3. Effet du temps d'irradiation sur l'intensité PIF de l'ACP, du FPD et la CYP	99
III-3.4. Effet du pH sur l'intensité de fluorescence du PIF	101
III-3.5. Effet du pourcentage d'eau sur l'intensité PIF	104
III-4. PROPRIETES SPECTRALES PIF DES PHOTOPRODUITS	105
III-5. PERFORMANCES ANALYTIQUES DE LA METHODE PIF	107
III-6. APPLICATIONS ANALYTIQUES	112
III-6.1 Détermination des pourcentages de récupération.....	114
III-7. ÉTUDE D'INTERFERENCES MATRICIELLES	115
III-8. ÉTUDE COMPARATIVE DES LAMPES AU MERCURE ET UV-C GERMICIDES SUR LA FLUORESCENCE PHOTO INDUITE (PIF) DE L'ACETAMIPRIDE ET DU FIPRONYL.....	118
III-8.1. Développement du dispositif expérimental des deux lampes	119
III-8.2. Propriétés spectroscopiques	120
III-8.3. Applications analytiques.....	122
III-9. CONCLUSION	125
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III	126
CHAPITRE IV.....	129
DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE FLUORESCENCE PHOTO-INDUITE COMME SYSTEME D'ALERTE AUTOMATIQUE DE LA POLLUTION DES EAUX NATURELLES.....	129
IV-1. INTRODUCTION.....	130
IV-2. DEVELOPPEMENT DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL.....	131

IV-3. DETERMINATION DES PESTICIDES PAR MESURE PIF	132
IV-3.1. Propriétés spectrales des photoproduits fluorescents	132
IV-3.2. Détermination des performances analytiques	134
IV-3.3. Applications analytiques sur des échantillons d'eaux naturelles	136
IV-3.4. Validation des méthodes EWPIF pour les applications.....	138
IV-4. DETERMINATION DES PESTICIDES PAR ABSORPTION	143
IV-4.1. Propriétés des spectres d'absorption	143
IV-4.2. Détermination des performances analytiques	143
IV-4.3. Applications sur des échantillons d'eaux naturelles.....	144
IV-5. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE AUTOMATIQUE DE SURVEILLANCE EN MILIEU MICELLAIRE	146
IV-5.1. Développement du système.....	146
IV-5.2. Propriétés de fluorescence photo-induite	146
IV-5.3. Propriétés d'absorption	148
IV-5.4. Validation des méthodes pour la détermination des pesticides.....	149
IV-5.5. Applications analytiques.....	152
IV-5.6. Validation des méthodes pour les applications.....	155
IV-5.7. Validation par mesure de l'absorbance.....	156
IV-6. CONCLUSION	158
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE IV.....	159
CHAPITRE V.....	161
SYSTEME D'ALERTE PRECOCE SUR SITE A HAUTE SENSIBILITE POUR LA SURVEILLANCE DES PESTICIDES PAR FLUORESCENCE PHOTO-INDUITE (HSEWPIF).....	161
V-1. INTRODUCTION	162
V-2. CONCEPTION DU SYSTEME HSEWPIF	162
V-3. OPTIMISATION DES DIFFERENTS PARAMETRES.....	164
V-3.1. Pompe.....	164
V-3.2. Optimisation du temps d'intégration, moyenne et boxcar	164
V-3.3. Optimisation de la sensibilité des diodes.....	165
V-3.4. Optimisation du rapport signal sur bruit prenant en compte les diodes.....	166
V-4. DEVELOPPEMENT D'INSTALLATIONS EXPERIMENTALES	166
V-5. PROPRIETES DE FLUORESCENCE PHOTO-INDUITE.....	168
V-6. VALIDATION DES METHODES ET APPLICATIONS ANALYTIQUES	170
V-6.1. Évaluation expérimentale d'une nouvelle configuration.....	170
V-6.2. Étalonnage et détermination des performances analytiques	171
V-6.3. Applications analytiques sur des matrices naturelles.....	172
V-7. POINTS TESTS	174
V-8. CONTROLE DE L'ABSORBANCE	175
V-9. CONCLUSION.....	177
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE V.....	178
CONCLUSION GENERALE.....	180
RESUME.....	183

Liste des figures

Figure I- 1 : Les principales sources de pollution dans l'environnement aquatique. (figure modifiée d'après www.lemonde.fr ; IFEN, 2007).	21
Figure I- 2 : La répartition chimique des pesticides utilisés dans la zone des niayes.	29
Figure I- 3 : Le mode d'administration des insecticides.	31
Figure I- 4 : Diagramme illustratif des processus photophysiques de perrin-jablonski.	41
Figure I- 5 : Schéma de principe du spectrofluorimètre.	42
Figure II- 1 : Localisation de la zone des niayes [9].	64
Figure II- 2 : Les photographies des jardins avec les sources d'arrosage que sont les puits et les "céanes".	67
Figure II- 3 : La localisation des points de prélèvement du site de mboro.....	68
Figure II- 4 : La localisation des points de prélèvement du site de mbeubeuss.	68
Figure II- 5 : L'appareil du spectrofluorimètre (cary eclipse varian).	71
Figure II- 6 : Le schéma descriptif des systèmes d'irradiation de la lampe au mercure.	73
Figure II- 7 : Le dispositif d'irradiation avec les lampes germicides UV-C.....	73
Figure II- 8 : La pompe péristaltique Minipuls.	74
Figure II- 9 : Le dispositif de détection (composé d'un spectromètre, d'une caméra, d'une pompe et d'une lampe UV-C).....	76
Figure II- 10 : Conditionnement des cartouches	77
Figure II- 11 : Percolation de l'échantillon	78
Figure II- 12 : Lavage des cartouches	79
Figure II- 13 : Éluion	79
Figure II- 14 : L'appareil d'extraction en phase solide (SPE).....	80
Figure III- 1 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de l'ACP (2µg/ mL) dans : (A) : Eau pH max au temps optimal d'irradiation de 300 Secondes.	93
Figure III- 2 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de l'ACP (2µg/mL) dans : (B) : Eau au temps d'irradiation optimal de 300 Secondes.....	93
Figure III- 3 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de l'ACP (2µg/mL) dans : (C) : Méthanol au temps d'irradiation optimal de 300 secondes.....	94
Figure III- 4 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de l'ACP (2µg/mL) dans : ((D) : DMSO au temps d'irradiation optimal de 180 secondes.	94
Figure III- 5 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D du FPD (2µg/mL) dans : (A) : Eau pH max au temps d'irradiation optimal de 90 secondes.....	95
Figure III- 6 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D du FPD (2µg. mL ⁻¹) dans : (B) : Eau au temps d'irradiation optimal 90 secondes.	95
Figure III- 7 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D du FPD (2µg/mL) dans : (C) : Méthanol au temps d'irradiation optimal de 90 secondes.....	96
Figure III- 8 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D du FPD (2µg/mL) dans : (D) : DMSO aux emps d'irradiation optimale de 120 secondes.....	96

Figure III- 9 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de la CYP dans (A) : Mélange Eau/méthanol (50/50, v/v) au temps d'irradiation optimal de 40 secondes.	97
Figure III- 10 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de la CYP dans (B) : le méthanol au temps d'irradiation de 20 Secondes.	97
Figure III- 11 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de la CYP dans (C) : Eau pH (6) au temps d'irradiation optimal de 50 secondes.	98
Figure III- 12 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de la CYP dans (A) : Mélange DMSO aux temps d'irradiation optimaux de 120 secondes.	98
Figure III- 13 : Optimisation du temps d'irradiation pour la formation du photoproduit fluorescent de (A) : l'ACP, (B) : le FPD et (C) : la CYP.	101
Figure III- 14 : Evolution de l'intensité PIF de l'ACP en fonction du pH du milieu.	103
Figure III- 15 : Evolution de l'intensité PIF de la FPD en fonction du pH du milieu.	103
Figure III- 16 : Evolution de l'intensité PIF de la CYP en fonction du pH du milieu.	103
Figure III- 17 : Effet du pourcentage en eau sur l'intensité de fluorescence du PIF de : l'ACP, du FPD et de la CYP (2µg mL ⁻¹).	104
Figure III- 18 : Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence du PIF de (A) : (ACP, de (B) FPD et de (C) CYP (2ug mL ⁻¹) aux temps optimaux d'irradiation dans les divers solvants.	107
Figure III- 19 : Droites d'étalonnage pour la détermination de : (A) CYP, (B) PFD et (C) ACP en PIF classique dans différents solvants.	110
Figure III- 20 : Droites d'étalonnage et d'addition standard de la CYP dans l'eau de céane et dans l'eau de robinet.	113
Figure III- 21 : Droites d'étalonnage et d'addition standard de l'ACP dans l'eau de puit et dans l'eau de robinet.	113
Figure III- 22 : Droites d'étalonnage et d'addition standard de la FPD dans l'eau de puit et dans l'eau de céane.	114
Figure III- 23 : Valeurs maximales d'admissibilité des pourcentages moyennes de récupération de l'ACP, du FPD et de la CYP.	115
Figure III- 24 : Effet de l'ajout de NaCl sur le signal PIF du ACP (a) et du CYP (b) (0,2 µg/mL) en milieu aqueux.	117
Figure III- 25 : Effet de l'ajout de KNO ₃ sur le signal PIF du ACP (a) et du CYP (b) (1 µg/mL) en milieu aqueux.	117
Figure III- 26 : Effet de l'ajout du PIF-ACP sur le signal PIF du CYP (a) et du PIF-CYP sur le signal PIF d'ACP (b) (1 µg/mL) en milieu aqueux.	118
Figure III- 27 : Systèmes d'irradiation : au mercure et aux lampes germicides UV-C.	119
Figure III- 28 : Comparaison des spectres de la lampe à décharge au mercure et de la lampe fluorescente compacte UV-C.	120
Figure III- 29 : Spectres d'absorption du FPN et de l'ACP (2,0 µg/mL) en solution aqueuse.	121
Figure III- 30 : Spectres d'excitation et d'émission du PIF du FPN et de l'ACP irradié avec la lampe UV-C.	121
Figure III- 31 : Formation des composés photo-induits du fipronil et de l'acétamipride (2,0 µg/mL) en milieu aqueux en fonction du temps d'irradiation.	123

Figure III- 32 : Comparaison des courbes d'étalonnage des composés photo-induits du fipronil et de l'acétamipride après irradiation par une lampe à décharge de mercure classique ou par la nouvelle lampe UVC.	124
Figure IV- 1 : Schéma descriptif du dispositif expérimental EWPIF.....	131
Figure IV- 2 : Spectres d'excitation et d'émission PIF du fipronil, de l'acétamipride et du cyprodinil (2,5 µg/mL) en milieu aqueux après respectivement 5, 6 et 10 minutes d'irradiation.....	133
Figure IV- 3 : Formation des composés photo- induits de FPN, ACP et CPD (2,5 µg/mL) en milieu aqueux en fonction du temps d'irradiation.	133
Figure IV- 4 : Courbes d'étalonnage du FPN, ACP et CPD, excitation PIF par des diodes UV à 260, 300 et 250 nm respectivement.	135
Figure IV- 5 : Les courbes d'addition standard et d'étalonnage de référence du fipronil.	137
Figure IV- 6 : Les courbes d'addition standard et courbes d'étalonnage de l'acétamipride.	137
Figure IV- 7 : Les courbes d'addition standard et courbes d'étalonnage du cyprodinil.....	137
Figure IV- 8 : Spectres d'absorption de TFR et PDM (5µg/mL) en milieu aqueux.	143
Figure IV- 9 : Courbes d'addition standard et étalonnage du TFR et PDM par absorbance.	145
Figure IV- 10 : Spectres d'excitation et d'émission PIF de l'isoproturon et du flufénoxuron (2 µg/mL) dans le CTAC après respectivement 6 et 1,30 minute d'irradiation.	147
Figure IV- 11 : Formation des photoproduits PIF de l'isoproturon et du flufénoxuron (2 µg/mL) dans le milieu CTAC en fonction du temps d'irradiation UV.	147
Figure IV- 12 : Spectre d'absorption du Profenofos (2 µg/mL) dans le CTAC.	148
Figure IV- 13 : Effet de la concentration du CTAC sur l'intensité du PIF pour l'isoproturon (3,1µg/mL) et le flufénoxuron (2 µg/mL).	149
Figure IV- 14 : Spectres d'émission de fluorescence obtenus, en intensité relative, pour chaque analyte aux longueurs d'onde d'excitation de 250, 260, 280, 300 nm, pour l'isoproturon et le flufénoxuron.	150
Figure IV- 15 : Courbes d'étalonnage de l'isoproturon et du Flufenoxuron PIF.	151
Figure IV- 16 : Courbes d'étalonnage de l'isoproturon et du Flufenoxuron PIF.	153
Figure IV- 17 : Courbes d'addition standard et d'étalonnage de référence du profenofos par mesure d'absorbance.	155
Figure IV- 18 : Courbe de récupération pour l'isoproturon et le flufénoxuron dans l'eau du robinet et l'eau de rivière : a) EWMEPIF ; b) EWMEPIF+.	156
Figure V- 1 : Diagramme des systèmes d'irradiation : lampe à décharge de mercure aux lampes germicides UV-C intégré à une bobine en tube téflon (3m de long, 3mm de diamètre interne).	163
Figure V- 2 : Comparaison du bruit de fond en fonction des données du temps d'intégration et de la moyenne.	165
Figure V- 3 : Diagramme du prototype de PIF d'alerte précoce à haute sensibilité : HSEWPIF.	168
Figure V- 4 : Spectre d'émission des LEDs (axe des y de gauche) et transmittance des filtres (axe des y de droite).	168
Figure V- 5 : Spectres d'excitation et d'émission PIF du fipronil et du monolinuron (2 µg /mL) dans l'eau après respectivement 9 et 1,30 mn de temps d'irradiation.	169

Figure V- 6 : Formation des photoproduits PIF du monolinuron et du fipronil (2 µg /mL) en milieu aqueuse en fonction du temps d'irradiation UV.....	169
Figure V- 7 : Courbes d'étalonnage du monolinuron et du fipronil.....	172
Figure V- 8 : Courbes d'étalonnage et d'addition d'étalons du fipronil et du monolinuron fortifiés à 0,2 µg/mL.	173
Figure V- 9 : Courbe de récupération pour le fipronil et le monolinuron dans l'eau du robinet et l'eau de céans.	173
Figure V- 10 : Mesure de l'absorbance de la matière organique dissoute à 254 nm.....	176

Liste des tableaux

Tableau I- 1 : Mode d'action des pesticides selon les cibles.	32
Tableau I- 2 : Quelques propriétés physico-chimiques des pesticides d'étude.....	34
Tableau II- 1 : Les différents produits chimiques utilisés dans cette étude.....	69
Tableau II- 2 : Les différentes étapes de l'extraction SPE.	80
Tableau III- 1 : Résumé des paramètres de fluorescence des pif des pesticides dans les solvants organiques et en milieu aqueux.....	106
Tableau III- 2 : Performances analytiques des pif de l'acp, fpd et de la cyp dans les milieux aqueux et dans les solvants organiques.....	111
Tableau III- 3 : Analyse de la variance 1 et 2 dans différents solvants des pesticides (acétamipride ; flupyradifurone et l'alpha-cyperméthrine).....	112
Tableau III- 4 : Étude d'interférences avec quelques espèces pouvant être présentes dans la matrice.	116
Tableau III- 5 : Propriétés de fluorescence des photoproduits du fipronil et de l'acétamipride (2,0 µg/ml) en milieu aqueux.....	122
Tableau III- 6 : Comparaison des lampes à décharge à vapeur de mercure haute pression et des lampes uv-c. caractéristiques techniques et résultats expérimentaux.....	123
Tableau IV- 1 : Propriétés spectrales de fluorescence des photoproduits de FPN, ACP et CPD (2,5 µg/ml) en milieu aqueux.....	134
Tableau IV- 2 : Évaluation de la régression linéaire pour les méthodes EWPIF et EWPIF+ par analyse de variance (niveau de confiance 5%).	135
Tableau IV- 3 : Performances et chiffres analytiques du mérite des méthodes EWPIF ET EWPIF+.	136
Tableau IV- 4 : Points d'essai : comparaison de la concentration de chaque point de test, aux concentrations trouvées par régression, par un test t de STUDENT POUR EWPIF (A) ET EWPIF+ (B).	139
Tableau IV- 5 : Comparaison par un test t de différence de student des pentes de la courbe d'addition standard et de la courbe d'étalonnage pour EWPIF (A) ET EWPIF+ (B).....	140
Tableau IV- 6 : Valeurs de récupération dans les échantillons enrichis (eau de rivière et du robinet) pour FPN, ACP ET CPD par EWPIF.	141
Tableau IV- 7 : Valeurs de récupération dans les échantillons enrichis (eau de rivière et du robinet) pour FPN, ACP ET CPD PAR EWPIF+.	142
Tableau IV- 8 : Paramètres d'évaluation des fonctions linéaires de la méthode d'absorbance par analyse de variance à un niveau de confiance de 5%.	144
Tableau IV- 9 : Performances analytiques de la méthode d'absorbance.	144
Tableau IV- 10 : Valeurs de récupération obtenues dans des échantillons d'eau de rivière et d'eau du robinet fortifiés pour la détermination du tfr et du pdm.	145
Tableau IV- 11 : Paramètres d'évaluation des fonctions linéaires de la méthode EWMEPIF et EWMEPIF+ par analyse de variance à un niveau de confiance de 5%.	151
Tableau IV- 12 : Chiffres de mérite analytique des deux pesticides et performances des méthodes EWMEPIF et EWMEPIF+.	152
Tableau IV- 13 : Valeurs de récupération obtenues dans des échantillons d'eau de rivière et d'eau du robinet pour la détermination du profenofos par absorbance.	157

LISTE DES ACRONYMES

AA : Acides Aminés
ACCASE : Acétyl - Coenzyme A - Carboxylase
ACP : Acétamipride
ADN : Acide désoxyribonucléique
AIA : Acide Indolacétique
ARN : Acide ribonucléique
BPP : Bonnes Pratiques Phytosanitaires
CILSS : Comité permanent Inter-états de Lutte contre la Sécheresse dans le Sahel
CL50 : Concentration létale 50
CLHP : Chromatographie Liquide Haute Performance
CPG : Chromatographie en Phase Gazeuse
CSP : Comité Sahélien des Pesticides
CTAC : Chlorure de cétyl triméthyl ammonium
CYP : Alpha-cyperméthrine
DFB : Diflubenzuron
DL : Domaine de linéarité
DL50 : Dose létale 50
DPV : Direction de la Protection des Végétaux
DSR : Déviation Standard Relative
ELISA : Dosage Immuno-Enzymatique sur Support solide
EWMEPIF : Alerte rapide par Fluorescence Photo-Induite en milieu Micellaire
EWPIF : Alerte rapide par Fluorescence Photo-Induite
EWQMS : Système d'alerte rapide pour la surveillance de la qualité de l'eau
FAO : Organisation des Nations unies pour l'Alimentation et l'Agriculture
FPD : Flupyradifurone
FPN : Fipronil
GGPP : Géranyl /Géranyl Di-Phosphate
GOANA : Grande Offensive Agricole pour la Nourriture et l'Abondance
HAP : Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques
HPPD : Hydroxyphénylpyruvate dioxygénase
HSEWPIF : haute sensibilité utilisant la fluorescence photo-induite

IFEN : Institut Français de l'Environnement
Koc : Coefficient de partage
LC-MS : Chromatographie en phase Liquide et Spectroscopie de Masse
LD : Limite de Détection
LMR : Limite Maximale de Résidus
LOASP : Loi d'Orientation Agro-Sylvo-Pastorale
LQ : Limite de Quantification
MNL : Monolinuron
MS/MS : Spectrométrie de Masse en Tandem
OMS : Organisation Mondiale de la Santé
PDS : Phytogène-dénaturase
PIB : Produit Intérieur Brute
PIF : Fluorescence Photo-Induite
PIF 1 : Photoproduits 1
PNUD : Programme des Nations Unies pour le Développement
PNUE : Programme des Nations Unies pour l'Environnement
PS : Photo Systèmes
R² : Coefficient de Corrélation
REVA : Retour Vers l'Agriculture
RMN : Résonance Magnétique Nucléaire
SPE : Extraction en Phase Solide
UV : Ultra-Violet

INTRODUCTION GENERALE

La protection de l'environnement et la problématique de la dépollution des eaux contaminées par les pesticides nécessitent une réaction rapide et efficace pour y répondre. Cette pollution provient généralement des rejets industriels, domestiques ou agricoles par manque de précautions pour éviter les fuites de produits tels que les engrais et les pesticides, mais également par une utilisation intensive de ces polluants.

Plusieurs études ont montré la présence de traces de pesticides dans les aliments [1, 2] ainsi que dans les eaux souterraines et superficielles [3, 4]. La toxicité de ces polluants organiques est liée à leur structure moléculaire qui est stable et résiste à la dégradation, ou bien au fait qu'ils se dégradent en produits secondaires plus dangereux et cancérigènes [5, 6]. Au niveau mondial, il y a plusieurs centaines de formulations de pesticides et des milliers de substances actives qui sont utilisées pour protéger les cultures et améliorer leur rendement [7].

Il faut signaler d'une façon générale que l'agriculture sénégalaise, consomme annuellement en moyenne 598 000 kg de pesticides solides et 1 336 560 L de pesticides liquides pour une valeur de près de 11 milliards de Francs CFA. Trois cents formulations de pesticides sont commercialisées dont 189 seulement sont autorisées par le Comité Sahélien des Pesticides (CSP, CILSS) en juin 2002. En termes de matières actives, la consommation moyenne au Sénégal, entre 2010 et 2016, est estimée à 683 tonnes. Dans la plupart des pays de l'Afrique de l'Ouest l'agriculture contribue significativement à la croissance de leur produit intérieur brute (PIB). Toutefois, une des conséquences de la forte croissance de la population profite à l'exode des populations des zones rurales vers les villes.

Au Sénégal, le maraîchage apparaît comme la principale activité de l'agriculture urbaine pratiqué dans la zone des Niayes et on estime que 80% de la population y travaillent, bien que ce secteur ne représente que 17,6% du PIB [8].

Cette zone des Niayes est la plaque tournante de la production maraîchère du fait des conditions écologiques favorables et l'accessibilité relativement facile de la nappe phréatique qui font de cette zone un pôle attractif pour le développement agricole. Cependant, l'utilisation des pesticides y est très abusive pour l'intensification de la production et la protection contre les ravageurs des cultures [9, 10].

Face aux nombreux problèmes environnementaux dus à l'usage des pesticides, les pays développés ont mis sur place des réglementations pour le respect des normes fixées par l'organisation mondiale de la santé. C'est dans ce contexte que les scientifiques cherchent, par tous les moyens, à repenser la planète pour un monde avec zéro pollution.

Afin de garantir la sécurité au consommateur, une législation a été mise en place, dans l'Union Européenne, où la mise sur le marché des substances actives est règlementée par la directive 91/414/CEE [11]. De même, leur utilisation doit entrer dans le cadre des bonnes pratiques phytosanitaires. Ces mesures ont pour but de limiter les teneurs résiduelles en pesticides en dessous d'un certain seuil règlementaire appelé «limite maximale de résidus (LMR)» à 0,1 µg/L pour un pesticide et à 0,5 µg/L pour la somme totale des pesticides analysés [12].

Au Sénégal l'utilisation des pesticides et produits chimiques est contrôlée par la DPV. Il est important que les concentrations des produits polluants soient les plus faibles possibles. Cependant, une des difficultés réside dans le fait que la plupart des agriculteurs de la zone des Niayes est analphabète et ignore totalement la toxicité des produits chimiques utilisés.

Devant ces menaces, le respect des LMRs s'impose et oblige les laboratoires à disposer des méthodes d'analyse sensibles pour la détection et la quantification des pesticides dans différentes matrices.

Une liste non exhaustive de méthodes couplées à différents détecteurs fut appliquée à une variété de matrices [13, 14].

Cependant, les avancées technologiques font que la tendance se démarque des méthodes chromatographiques car nécessitant moins de réactifs, moins de temps d'analyse, plus sensibles, plus faciles à transporter et moins coûteuses.

Dès lors, disposer d'une méthode sensible et spécifique pour quantifier les pesticides potentiellement présents constitue un défi pour les chercheurs.

C'est ce contexte qui justifie notre travail qui consiste à développer de méthodes d'analyses très performantes, basées sur des mesures de fluorescence, capables de doser un nombre de plus en plus varié de substances actives avec des limites de quantification très basses. Ainsi, nous utiliserons la technique de fluorescence photo-induite (PIF), qui permet de détecter grâce aux rayonnements UV, des pesticides naturellement non fluorescents en les transformant en

photoproduit(s) très fluorescent(s). Cette méthode nous a permis de faire la quantification de différentes familles de pesticides dans des conditions d'analyse différentes.

La présente thèse est composée en cinq chapitres :

- Le **chapitre I** est une synthèse bibliographique qui permet de dresser l'état des connaissances sur les pesticides, les pratiques culturales ainsi que les paramètres indiquant leurs transmissions dans l'environnement. Nous exposons quelques rappels théoriques sur la fluorescence et nous passerons en revue différentes méthodes d'analyse des pesticides.

- Dans le **chapitre II**, nous abordons, à travers une enquête de terrain, une présentation de la zone de prélèvement des échantillons d'eau que nous avons analysés ainsi que la caractérisation de la nappe phréatique. D'autre part, nous présenterons les différents produits, matériaux et procédés utilisés pour l'analyse des résidus de pesticides dans les différents échantillons prélevés.

- Le **chapitre III** décrit les différentes étapes d'optimisation pour la caractérisation des pesticides par la méthode de fluorescence photoinduite (PIF) et leur quantification dans les eaux naturelles.

- Dans le **chapitre IV** nous présenterons une méthode de suivi en ligne sur site des pesticides dans les eaux naturelles qui permet d'améliorer la méthode PIF. Cette méthode de suivi en ligne permettra d'une part la quantification des pesticides dans les eaux naturelles, d'autre part leur identification sur le site grâce à sa fonction de multi-excitation.

- Le **chapitre V** traite une nouvelle évolution du détecteur automatique de pesticides, appelé méthode HSEWPIF (High Sensivity Early Warning PIF). En doublant la puissance d'excitation et l'ajout de filtre, nous avons amélioré considérablement le rapport signal/bruit et obtenu des limites de détection encore plus basses.

Références bibliographiques

- [1] L. Nasreddine et D. Parent-Massin, « Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry? », *Toxicol. Lett.*, vol. 127, n° 1-3, p. 29-41, févr. 2002, doi: 10.1016/S0378-4274(01)00480-5.
- [2] C. A. Kan et G. A. L. Meijer, « The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed », *Anim. Feed Sci. Technol.*, vol. 133, n° 1-2, p. 84-108, févr. 2007, doi: 10.1016/j.anifeedsci.2006.08.005.
- [3] W. F. Ritter, « Pesticide contamination of ground water in the United States - A review », *J. Environ. Sci. Health Part B*, vol. 25, n° 1, p. 1-29, févr. 1990, doi: 10.1080/03601239009372674.
- [4] D. W. Kolpin, J. E. Barbash, et R. J. Gilliom, « Occurrence of Pesticides in Shallow Groundwater of the United States: Initial Results from the National Water-Quality Assessment Program », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 5, p. 558-566, mars 1998, doi: 10.1021/es970412g.
- [5] A. Fogarty et O. Tuovinen, « Microbiological Degradation of Pesticides in Yard Waste Composting », *Microbiol. Rev.*, vol. 55, p. 225-33, juill. 1991, doi: 10.1128/MMBR.55.2.225-233.1991.
- [6] R. Lal et D. M. Saxena, « Accumulation, metabolism, and effects of organochlorine insecticides on microorganisms. », *Microbiol. Rev.*, vol. 46, n° 1, p. 95-127, 1982, doi: 10.1128/MMBR.46.1.95-127.1982.
- [7] C. Wilson et C. Tisdell, « Why farmers continue to use pesticides despite environmental, health and sustainability costs », *Ecol. Econ.*, vol. 39, n° 3, p. 449-462, déc. 2001, doi : 10.1016/S0921-8009(01)00238-5.
- [8] S. Diagne, « Plan d'action foncier du senegal », Octobre 1996 p. 121.
- [9] KANE, Aboubacry et SEMBÈNE, Mbacké. Choix et utilisation des pesticides dans la zone des Niayes: cas de Notto Gouye Diama. *Afrique SCIENCE*, 2021, vol. 19, no 2, p. 55-67.
- [10] Maimouna Diallo, Modou Fall Gueye, Mame Samba Mbaye, Birane Dieng, et Kandiouara Noba, « Pesticides used on the cultivation of Brassica oleraceae var capitata L. (cabbage) in the Niayes area (Senegal): Impact on the environment and the health of producers », *GSC Biol. Pharm. Sci.*, vol. 16, n° 2, p. 274-282, août 2021, doi: 10.30574/gscbps.2021.16.2.0243.
- [11] Conseil de l'Europe Directive du conseil du 15 juillet 1991 concernant la mise sur le marché des produits phytopharmaceutiques (91/414/CEE) ; JO L 230 du 19 Août 1991. p. 209.
- [12] de Jaeger, C. ; Cherin, P ; Fraoucene, N ; Voronska, E. (2012). « Place, intérêt et danger des produits phytosanitaires », 4(2), 59–67. Doi : 10.1016/j.mlong.2012.05.004.
- [13] Emad R. attallah; Mostafa Soliman; Mohammed m. Aboaly « Determiation of Diquat Residues in Potato Using Reversed-Phase Liquid Chromatography with Tandem Mass Spectrometry», doi: 10.5740/jaoacint.16-0315.
- [14] Gaweł, Marta; Kiljanek, Tomasz; Niewiadowska, Alicja; Semeniuk, Stanisław; Goliszek, Milena; Burek, Olga; Posyniak, Andrzej (2019). « Determiation of neonicotinoids and 199 other pesticide residues in honey by liquid and gas chromatography coupled with tandem mass spectrometry», *Food Chemistry*, (), S030881461930024X–doi: 10.1016/j.foodchem.2019.01.003

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. GENERALITES SUR LES PRODUITS PHYTOSANITAIRES

Autrefois, l'agriculture était un moyen de subsistance des peuples et elle correspondait à une adaptation, à un mode de vie. C'est par la suite qu'elle est devenue un moyen de production intense qui s'adapte à une demande incessante d'une population humaine en pleine croissance [1]. L'utilisation des produits phytosanitaires communément appelés pesticides ou leur découverte était une nécessité pour nourrir la population mondiale qui est en pleine croissance. Cependant, leur usage, bien que rentable pour l'agriculture, pose des problèmes sanitaires et environnementaux du fait qu'ils sont potentiellement néfastes sur les sols, les eaux souterraines et de surface, les milieux de vie des organismes non ciblés et la santé humaine [2, 3]. Ils présentent néanmoins des avantages tels que l'augmentation des rendements agricoles, et le prolongement de la durée de conservation des aliments ou le rehaussement de leur goût.

Toutefois, plusieurs études ont révélé la présence de résidus de pesticides ainsi que leurs métabolites dans les eaux souterraines, les eaux de surface et dans les sols [4-8]. En outre, les pesticides sont responsables de la détérioration des habitats naturels et de la perte de la biodiversité [9, 10]. La morphologie et la physiologie de nombreux organismes terrestres et aquatiques peuvent être utilisées comme un bio indicateur fiable de la pollution par les pesticides [10, 11]. En termes de conséquences, l'homme peut être exposé aux pesticides dans le cadre de son travail, par la consommation d'aliments, et d'eau contenant des résidus de pesticides [12-16] et dans l'atmosphère également. Cette exposition soulève de sérieuses inquiétudes quant aux risques potentiels de ces produits chimiques sur la santé [16].

I-1.1. Les contaminants organiques

Les écosystèmes aquatiques représentent d'importants réservoirs de polluants dont certains sont toxiques et que leur rejet dans l'environnement peut constituer une menace pour l'équilibre des écosystèmes aquatiques et pour la santé humaine. Les sources de pollution de l'eau sont diverses et touchent de très nombreux pays, y compris le Sénégal. Parmi ces pollutions, on retrouve les sources industrielles, agricoles, domestiques et naturelles, qui peuvent être directes ou indirectes. Les principaux types de polluants qui atteignent l'environnement aquatique et leurs origines sont présentés dans la figure ci-dessous (Fig.I-1).

Les substances en question (Gaz ou particules) ne sont pas des polluants au départ, mais c'est leur surabondance dans les eaux, l'action des microorganismes du sol et du rayonnement solaire qui en font de potentiels polluants.

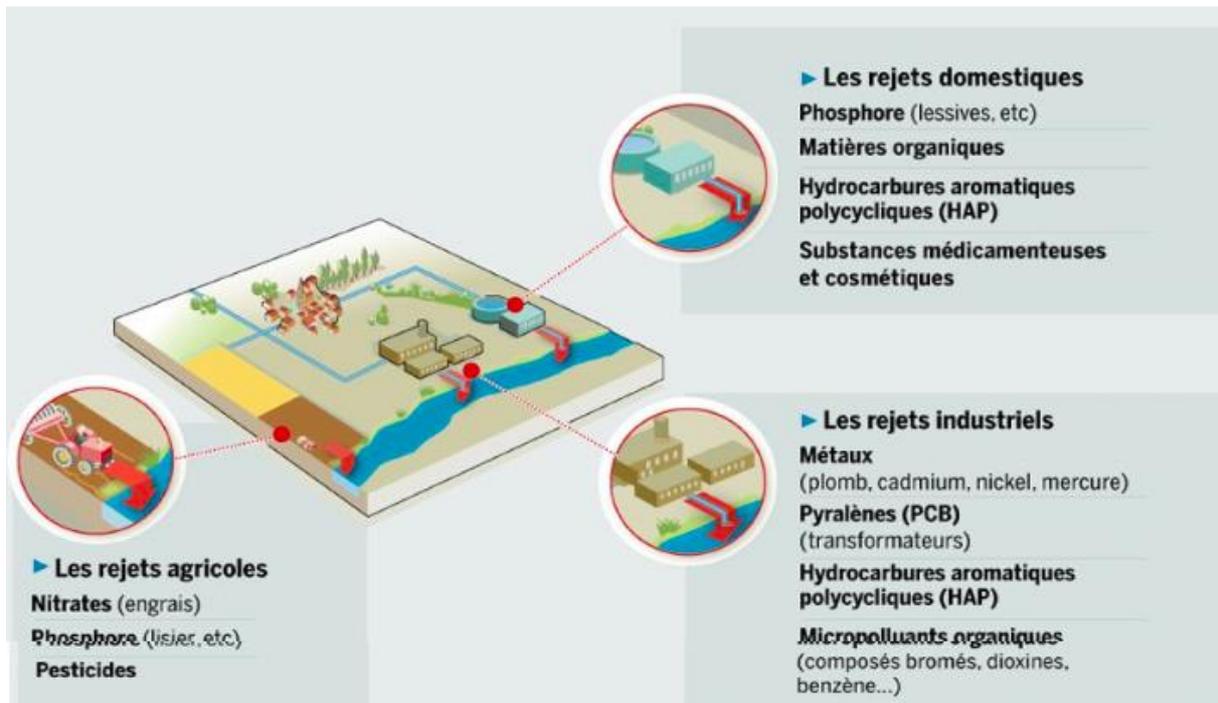


Figure I- 1 : Les principales sources de pollution dans l'environnement aquatique. (Figure modifiée d'après www.lemonde.fr ; IFEN, 2007).

Les contaminants peuvent être classés en deux groupes :

- Les composés organiques qui sont représentés par les HAP, les polychlorobiphényles (PCB), les pesticides utilisés en agriculture pour amender le sol (engrais, déjections sources de nitrates mais aussi de métaux lourds, de phosphore, de bactéries, ...) ou pour protéger les cultures (produits phytosanitaires) etc...
- Les composés inorganiques qui regroupent les composés métalliques, les matières azotées, le phosphore, etc...

I-1.2. Définition et classification

I-1.2.1. Définition

Nombreuses sont les définitions données au terme pesticides. Il est défini comme une substance ou un mélange de substances destiné à prévenir, détruire ou combattre tout parasite, y compris les vecteurs de maladies humaines ou animales, les espèces végétales ou animales indésirables [17]. Le terme pesticide est également défini par la FAO en collaboration avec le PNUE comme des produits chimiques destinés à combattre les attaques de divers ravageurs et vecteurs sur les cultures agricoles, les animaux domestiques et les êtres humains [18].

Les pesticides sont aussi définis étymologiquement par « pest » + « cide » qui signifie « qui tue les organismes nuisibles » et regroupent les biocides et les produits phytopharmaceutiques, selon la Directive-cadre « Pesticides » 2009/128/ CEE [19].

Bien que communément appelé « pesticide » par le grand public, les termes utilisés par la législation française relative à la protection des cultures sont « produits phytopharmaceutiques », « produits phytosanitaires », « produits agro pharmaceutiques » ou encore « produits antiparasitaires à usage agricole » [20].

Selon la directive 91/414/CEE [21], sont entendus par produits phytopharmaceutiques « les substances actives et les préparations contenant une ou plusieurs substances actives qui sont présentées sous la forme dans laquelle elles sont livrées à l'utilisateur et qui sont destinées à :

- Protéger les végétaux ou les produits végétaux contre tous les organismes nuisibles ou à prévenir leur action ;
- Exercer une action sur les processus vitaux des végétaux ;
- Assurer la conservation des végétaux ;
- Détruire les végétaux indésirables ;

Plus simplement, les pesticides désignent l'ensemble des substances actives ou préparations utilisées pour la prévention, le contrôle ou l'élimination d'organismes jugés indésirables.

L'efficacité de ce dernier dépend donc de sa ou ses substances actives qui le composent.

I-1.2. Classification

D'après la revue de la littérature, les pesticides sont classés sur la base de divers critères tels que la toxicité, l'organisme nuisible qu'ils tuent, la fonction du pesticide, la composition chimique, le mode de pénétration, le mode d'action, comment ou quand ils agissent, les formulations et les sources d'origine.

Il semble donc que la classification des pesticides basée sur la toxicité recommandée par l'OMS aide à minimiser l'utilisation de pesticides hautement dangereux en connaissant leur dose et leur niveau de toxicité.

Et grâce à cette connaissance approfondie de la classification des pesticides, nos chers parents agriculteurs pourront manier ces produits de manière judicieuse et avec moins de risque. Et de ce fait, voici un exemple de classification appliqué selon :

- Leurs usages
- Leurs caractéristiques chimiques
- Les organismes ciblés

Toutes ces trois manières sont utiles mais ne répondent pas aux mêmes préoccupations. Ainsi, si l'on s'intéresse aux propriétés d'un pesticide, la connaissance structurale de la molécule est

indispensable pour décrire et comprendre l'essentiel du comportement de cette substance ; la classification chimique se révèle dans ce cas très utile [22].

I-1.2.1. Classification chimique

Il existe trois catégories de pesticides :

- Les pesticides inorganiques : ils sont peu nombreux mais certains sont utilisés en très grande quantité comme le soufre ou le cuivre. Ce sont des pesticides très anciens dont l'emploi est apparu bien avant la chimie organique de synthèse [23].
- Les pesticides organométalliques : ce sont des fongicides dont la molécule est constituée par un complexe fait d'un métal comme le zinc ou le manganèse et d'un anion organique.
- Les pesticides organiques : ils sont très nombreux, généralement classés en trois groupes : les organochlorés, les organophosphorés et les carbamates et appartiennent à diverses familles chimiques. Selon le manuel sur les pesticides, une famille chimique ou classe chimique correspond à l'ensemble des molécules dérivées d'un groupe d'atomes qui constituent une structure de base.

Il faut souligner la très grande diversité chimique des pesticides due, à la fois, aux éléments chimiques qu'ils contiennent mais aussi aux diverses fonctions chimiques présentes dans les molécules.

I-1.2.2 Classification Biologique

Selon les organismes visés, il existe trois grandes classes de pesticides représentant 90 % des produits phytosanitaires :

- Les insecticides sont des substances qui ont pour rôle d'éliminer les insectes nuisibles,
- Les herbicides (souvent un mélange de substances) sont destinés à empêcher ou à éliminer les adventices des cultures,
- Les fongicides sont destinés à lutter contre les parasites et champignons pathogènes. D'autres classes mineures correspondent à des substances actives destinées à combattre des cibles spécifiques : acaricides (acariens), nématicides (nématodes), corvicides (oiseaux ravageurs), rodenticides (rongeurs) et molluscicides (limaces et escargots).

I-1.2.3 Classification selon l'usage

Les pesticides sont utilisés dans plusieurs domaines d'activités pour lutter contre des organismes vivants nuisibles notamment dans : les cultures, les bâtiments d'élevage et habitats, les locaux de stockage des produits végétaux, les zones non agricoles, l'homme et les animaux.

L'agriculture est de loin l'activité la plus consommatrice de pesticides. L'usage non-agricole ne représente en effet que 12 % du marché global.

Néanmoins l'OMS propose une classification basée sur le risque pour la santé ou plus spécifiquement le comportement toxique. Les pesticides sont alors classés de I à IV selon leur toxicité : extrêmement toxique, très toxique, modérément toxique et légèrement toxique. La toxicité est estimée selon la dose létale médiane (DL50) qui représente la quantité de matière active qui, administrée en une seule fois, par ingestion, inhalation ou voie cutanée, entraîne la mort de 50 % des animaux traités [24].

Les définitions ci-dessus révèlent que les pesticides sont des agents chimiques toxiques qui sont délibérément exposés dans l'environnement pour lutter contre les ravageurs des cultures et les vecteurs de maladies [25].

Dès lors une connaissance de leurs utilisations s'avère nécessaire.

I-2. UTILISATION DES PESTICIDES

En termes d'utilisation, leur efficacité a été prouvée dans différents domaines mais notre intérêt dans ce travail se trouve principalement dans le domaine agricole.

Pour pallier à une famine redoutée, après la seconde guerre mondiale, la plupart des pays se sont lancés dans le développement d'une agriculture devenue aujourd'hui gourmande en pesticides. Mais l'origine de certains de ces produits remonte sans doute à l'antiquité.

I-2.1. Utilisation des pesticides dans l'agriculture et la santé publique

L'utilisation des pesticides dans l'agriculture remonte dans le temps et s'est bien répandue du fait de la croissance de la population de ravageurs parallèlement à la diminution de la fertilité des sols [26]. Cependant, l'utilisation des pesticides dans l'agriculture et la santé publique remonte au XIX^e siècle. La première génération de pesticides impliquait dans les années 1860 l'utilisation de composés hautement toxiques, l'arsenic (arséniate de calcium et arséniate de plomb) et fumigant, le cyanure d'hydrogène, pour lutter contre des parasites tels que les champignons, les insectes et les bactéries. Parmi les autres composés figuraient la bouillie bordelaise (sulfate de cuivre, chaux et eau) et le soufre. Leur utilisation a été abandonnée en raison de leur toxicité et de leur inefficacité.

La deuxième génération a fait appel à des composés organiques synthétiques. Le premier pesticide organique synthétique important était le dichloro-diphényl-trichloroéthane (DDT), synthétisé pour la première fois par un scientifique allemand Ziedler en 1873 et son effet insecticide découvert par un chimiste suisse Paul Hermann Muller en 1939. À ses débuts, le

DDT a été salué comme un miracle en raison de son activité à large spectre, de sa persistance, de son insolubilité, de son faible coût et de sa facilité d'application [27].

Le DDT était en particulier efficace pour tuer les parasites donc pour augmenter le rendement des cultures. Il était si peu coûteux que son utilisation s'est rapidement répandue dans le monde entier. Il a également été utilisé pour de nombreuses applications non agricoles, par exemple, pour épouiller les soldats pendant la seconde guerre mondiale et dans le domaine de la santé publique pour lutter contre les moustiques qui sont vecteurs de la malaria [28]. L'OMS estime que seul le DDT a sauvé 25 millions de vies humaines du paludisme.

A la Suite du succès du DDT, d'autres produits chimiques ont été synthétisés pour faire de cette ère ce que Carson, dans son livre The Silent Spring, a décrit comme l'ère de la "pluie de produits chimiques" [29].

L'utilisation intensive de pesticides dans l'agriculture est également bien connue pour être associée à la "révolution verte". C'est un mouvement agricole mondial qui a débuté au Mexique en 1944 avec pour objectif principal d'augmenter les rendements céréaliers dans le monde qui était déjà en difficulté avec l'approvisionnement alimentaire pour répondre à la demande de la population humaine alors en pleine croissance.

Chaque année, les parasites détruisent environ 30 à 48 % de la production alimentaire mondiale [30]. Il est donc évident que la découverte des pesticides n'était pas un luxe de civilisation, mais plutôt une nécessité pour assurer le bien-être de l'humanité. Son usage a connu un très fort développement au cours des dernières décennies, les rendant a priori quasiment indispensables à la plupart des pratiques agricoles, quel que soit le niveau de développement économique des pays.

I-2.2. Utilisation des pesticides en France

Très touchée économiquement à la sortie du conflit militaire mondial, les pouvoirs publics Français s'interrogent sur la capacité de l'agriculture à répondre aux besoins alimentaires d'une population dont une partie est majoritairement paysanne et fût envoyée au front.

Il s'y ajoute le questionnement sur le devenir du secteur agricole comme levier de redressement national qui faisait débat entre les deux guerres mondiales. Cette situation pose la France au rang de septième pays consommateur de pesticides au monde et le second au niveau européen [31]. Selon les données de la Banque nationale en 2009, les ventes de pesticides progressent pour atteindre 68 milliers de tonnes en 2015 [32]. Et cela aura des impacts environnementaux non négligeables.

La France recense en 2020 près de 8300 sites et sols pollués ou potentiellement pollués dus à une dispersion facile des pesticides par les différentes voies de transfert dans l'écosystème. Ils présentent alors un risque pour la santé humaine et l'environnement.

En 2018, sur les 760 substances phytopharmaceutiques recherchées dans les eaux souterraines, 46 % ont été quantifiées (contre 40 % des 660 étudiées en 2010) : 48 % d'entre elles sont autorisées, 5 % sont des produits de dégradation (métabolites) de substances autorisées, 37 % sont des substances interdites et 9 % sont des métabolites de substances interdites. La moitié des substances identifiées appartenait à la famille des herbicides [33].

Face à cette situation, la Directive Cadre sur l'Eau (DCE) et ses directives subsidiaires (directive européenne sur l'eau) ont été adoptées par l'union européenne [34].

Cette directive impose une évaluation de l'état chimique des masses d'eau de surface au moins tous les six ans à partir d'une liste de 41 substances dangereuses au niveau européen en 2000. On considère qu'une masse d'eau n'est pas en bon état chimique dès que la concentration d'une de ces substances dépasse le seuil fixé au niveau européen [33].

En 2009 l'objectif du gouvernement français de réduire de moitié l'utilisation de la totalité des produits phytosanitaires sur 10 ans mais il n'a pas été atteint.

La présence des contaminants dans les eaux souterraines peut être due à une pollution diffuse ou ponctuelle et constitue un problème majeur dans le monde entier [35].

De nombreuses tentatives de sensibilisation et d'alternatives aux pesticides conventionnels sont inefficaces, car l'inquiétude des populations demeure toujours.

I-2.3. Situation agricole et utilisation des pesticides au Sénégal

En 2008, le secteur agricole sénégalais occupait environ les trois quarts de la population économiquement active [36].

Petits exploitants dans leur majorité, ils pratiquent essentiellement une agriculture pluviale et saisonnière dans une zone sahélienne caractérisée par une irrégularité des précipitations (trois mois dans l'année) et une pauvreté des sols. Ces changements pluviométriques sont à la base de la fluctuation des productions. Il faut aussi noter que seules 5 % des terres cultivées au Sénégal sont irriguées. Pour réactiver le secteur agricole du pays à la suite de plusieurs décennies marquées par une forte fluctuation des productions, par l'insuffisance des résultats, le gouvernement sénégalais a introduit une série de réformes. La Loi d'orientation agro-sylvo-pastorale (LOASP) de 2004 ; le Plan REVA (retour vers l'agriculture) en 2006 ; la GOANA (grande offensive pour la nourriture et l'Abondance) de 2008 etc...

Des terrains agricoles ont été aménagés pour cela et au cours des dernières années, on note l'essor d'une horticulture pratiquée à grande échelle dans la zone des Niayes, de même que dans les terres irriguées qui longent le fleuve Sénégal.

Malgré une utilisation anarchique des pesticides, on estime qu'au Sénégal plus de 30 % de la production annuelle sont perdues à cause des parasites et ravageurs.

Pour la maîtrise de ces ravageurs, l'agriculture sénégalaise utiliserait en moyenne par an 3741 tonnes de pesticides solides et un milliard trois cents trente six millions cinq cents soixante litres de pesticides liquides pour une valeur de près de 10 milliards cinq cents millions de francs CFA [37].

On note près de 300 spécialités commerciales utilisées contre 189 autorisées par le CILSS en 2002. Ces 300 spécialités intéressent près de 80 matières actives. Ces quantités s'accroissent nettement en cas de fléaux comme les invasions acridiennes.

L'agriculture totalise plus de 95 % des utilisations de pesticides. La consommation moyenne nationale effective est approximativement de 5 L/Ha pour les seules formulations liquides. Ces quantités sont comparables à celles du Mali où les terres cultivées sont dix fois plus étendues. Les principaux formulateurs de pesticides au Sénégal sont la SENCHIM et la SPIA, principalement pour l'usage agricole, la SOSACHIM et VALDAFRIQUE qui préparent surtout des pesticides d'hygiène publique.

La demande du secteur maraîcher, en particulier, est assez importante par rapport à la demande globale. Les quantités utilisées dans ce secteur sont de l'ordre de 225 000 à 250 000 litres et de 200 à 250 tonnes de poudres et granulés.

L'usage des pesticides nécessite à la fois des précautions mais aussi, la connaissance des bonnes pratiques agricoles.

Or, au Sénégal, les enquêtes et les observations menées sur le terrain montrent que les méthodes d'application utilisées ne sont pas toujours conformes aux règles, et font courir beaucoup de risques aux utilisateurs. Cette utilisation des pesticides est une cause majeure de pollution des eaux de surface, du sol et du sous-sol mais aussi un facteur de risques sanitaires [38].

I-2.4. Utilisation des pesticides dans la zone des Niayes

Du fait de sa position géographique et hydrogéologiques, la zone des Niayes reste aujourd'hui un milieu très convoité pour des besoins agricoles. L'agriculture qui y est pratiquée occupe une place importante dans les stratégies de choix pour renverser les tendances, notamment dans l'approvisionnement des populations en fruits et légumes avec une production annuelle de l'ordre de 386 000 tonnes, soit 80 % de la production nationale. Cette zone renferme en même

temps l'essentiel de l'industrie laitière et la quasi-totalité de l'aviculture industrielle du pays [39]. Cette activité, bien qu'elle participe à générer un revenu et à améliorer la sécurité alimentaire de la population, elle rencontre cependant de nombreuses difficultés relativement liées à l'accroissement de la population dû à l'exode rural d'une part et au mode d'occupation des sols dans cette zone d'autre part.

Cette agriculture est définie comme un mode spécifique de l'occupation de l'espace, dont le seul objectif est la production et la consommation [40].

Il en résulte des problèmes d'approvisionnement en eau potable dus à la pollution agricole liée aux apports d'engrais (concentration de nitrates élevée), à l'usage des pesticides ainsi qu'aux déchets et effluents d'élevage dans nos zones d'études.

La protection des cultures étant indispensable pour améliorer les rendements. La lutte chimique reste encore le seul moyen appliqué pour les protéger. Au total, plus de 90 % de pesticides solides et liquides, destinés à l'agriculture sénégalaise sont utilisés dans la zone des Niayes. Cette utilisation massive remonterait au début de cette activité (dans les années 1920), et de nos jours le recours à ces produits a atteint un seuil inquiétant comme démontré par Ndiaye et al [41].

L'agriculture reste le secteur qui utilise le plus ces produits chimiques et particulièrement dans la zone des Niayes. Leur utilisation incontrôlée a permis certes d'améliorer significativement les rendements mais se trouve à l'origine d'effets potentiellement préjudiciables pour la santé humaine et pour l'environnement [42-44].

Cette zone caractérisée par une nappe d'eau souterraine peu profonde (0,5 à 5 m de profondeur), est constituée de sols présentant une forte capacité d'infiltration, une faible capacité de rétention et sont pauvres en matières organiques. La combinaison du caractère poreux des sables quaternaires qui recouvrent ces sols, explique la vulnérabilité de cette zone à toute forme de pollution de la nappe phréatique d'origine agricole, mais aussi domestique. C'est ce qui explique pourquoi la zone des Niayes soit plus touchée par cette pollution.

Une grande variété de pesticides de différentes familles chimiques a été notée dans la zone des Niayes. Les organophosphorés qui sont les plus utilisés (54,3 %), les carbamates (21,2 %), les organochlorés (8,7 %), et les pyréthriinoïdes (6,1 %). D'autres produits non identifiés (9,7 %) et supposés frauduleux à cause de l'inexistence d'étiquettes ont été aussi répertoriés chez les maraîchers (Fig. I-2).

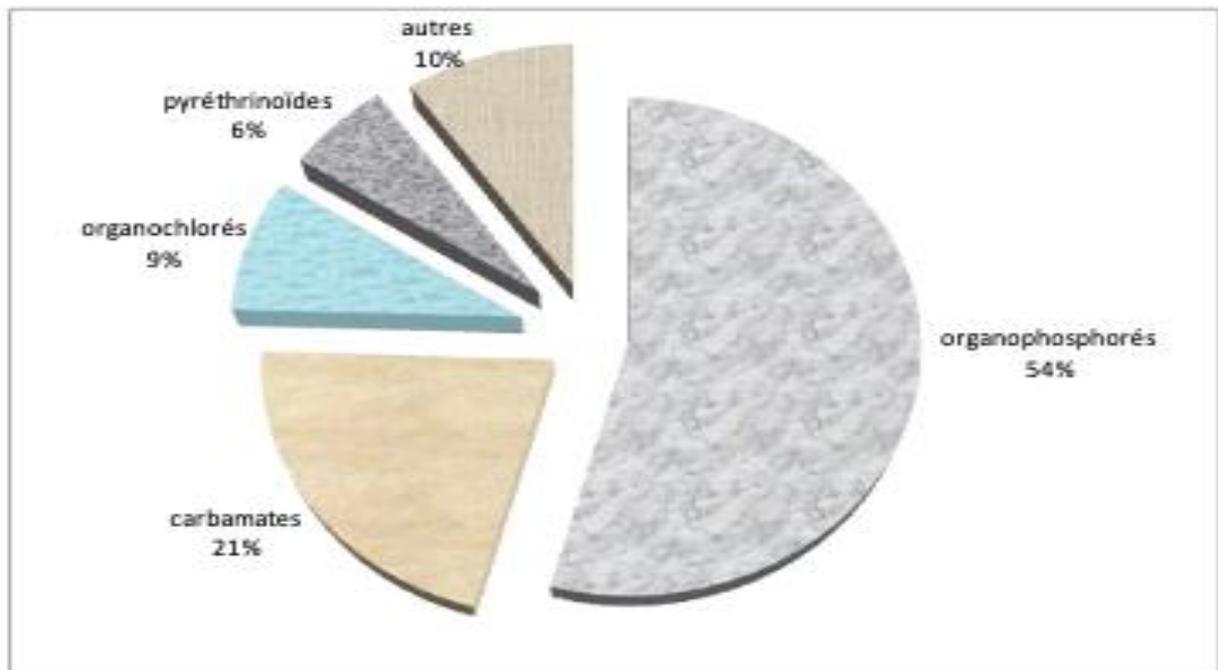


Figure I- 2 : La répartition chimique des pesticides utilisés dans la zone des Niayes.

Une contamination des sols, de la nappe phréatique ainsi que les eaux souterraines au-delà même de nos zones d'étude est nettement observée car l'ensemble de la zone des Niayes est touché par ces mauvaises pratiques [45].

En résumé, d'après la littérature et les enquêtes sur le terrain, les eaux de "céanes" et de puits utilisées dans les Niayes révèlent une forte pollution de sa nappe phréatique [46].

En effet, sur les 45 puits étudiés, les valeurs mesurées ont montré une pollution inquiétante de la nappe phréatique au niveau de tous les sites de prélèvement. Les teneurs obtenues pour le métamidophos (organophosphoré) à Niaga sont très élevées dans les puits avec des pics respectifs de $45,8 \mu\text{g L}^{-1}$ et $42,2 \mu\text{g L}^{-1}$ soit des valeurs 400 fois plus élevées que la norme de l'OMS [47].

Par CPG, des résidus de diméthoate et l'endosulfan sont fortement présents dans les puits du site de Thiaroye avec des concentrations moyennes respectives de $1,90 \mu\text{g L}^{-1}$ et $2,35 \mu\text{g L}^{-1}$. En revanche le diméthoate, l'endosulfan et la deltaméthrine n'ont été détectés dans aucun puits de Niaga. Pour le dicofol, 8 puits sur 45 ont présenté des concentrations qui dépassent la norme avec des pics respectifs de $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$, $1,11 \mu\text{g L}^{-1}$ et $11,16 \mu\text{g L}^{-1}$ à Niaga, Malika et Thiaroye [48].

Concernant la deltaméthrine, sa pollution est moins marquée pour l'ensemble des puits prospectés. Elle n'a été détectée que sous forme de traces dans 4 puits du site de Thiaroye.

Les enquêtes [49, 50] réalisées sur le terrain ont démontré que les producteurs ignorent les bonnes pratiques agricoles et notamment la dangerosité des pesticides ainsi que leurs conditions et méthodes d'utilisation (règles de protection de soi, délais d'application, doses appliquées, fréquence de traitements, etc.). La quête d'une bonne productivité pour de meilleurs rendements agricoles les pousse à une utilisation incontrôlée de ces produits chimiques. Ces facteurs sont d'autant plus aggravés par le taux d'analphabétisme très élevé (75% des maraîchers) car ils ignorent les informations figurant sur l'emballage des pesticides.

D'autres conséquences intrinsèques dues à cette mauvaise pratique agricole constituent des facteurs aggravés de la pollution de la nappe phréatique dans la zone des Niayes tels que:

- Le lessivage des sols de cultures par les eaux de ruissellements pendant l'hivernage vers les céanes.
- Le lavage à l'intérieur des puits du matériel de pulvérisation et des habits souillés lors des traitements.
- Le rejet incontrôlé des emballages au bord et à l'intérieur des puits.

I-3. MODES D'ACTION DES PESTICIDES

La connaissance des propriétés physico-chimiques des pesticides permet de voir plus clair sur leur mode d'action. Ainsi, les pesticides peuvent être distingués selon leur mode d'action (Fig. I-3).

- Les pesticides translaminaires qui pénètrent dans les tissus de la plante après pulvérisation et qui sont diffusés par le phloème.
- Les pesticides systémiques en traitement de semences (TS) qui pénètrent dans la plante par les racines et qui sont diffusés par la sève via le xylème (de bas en haut).

En ce qui concerne les insecticides systémiques, la molécule active qui est véhiculée par la sève pendant tout le temps de développement de la plante se retrouve évidemment dans les fleurs (nectar) et les fruits mais aussi dans les exsudats.

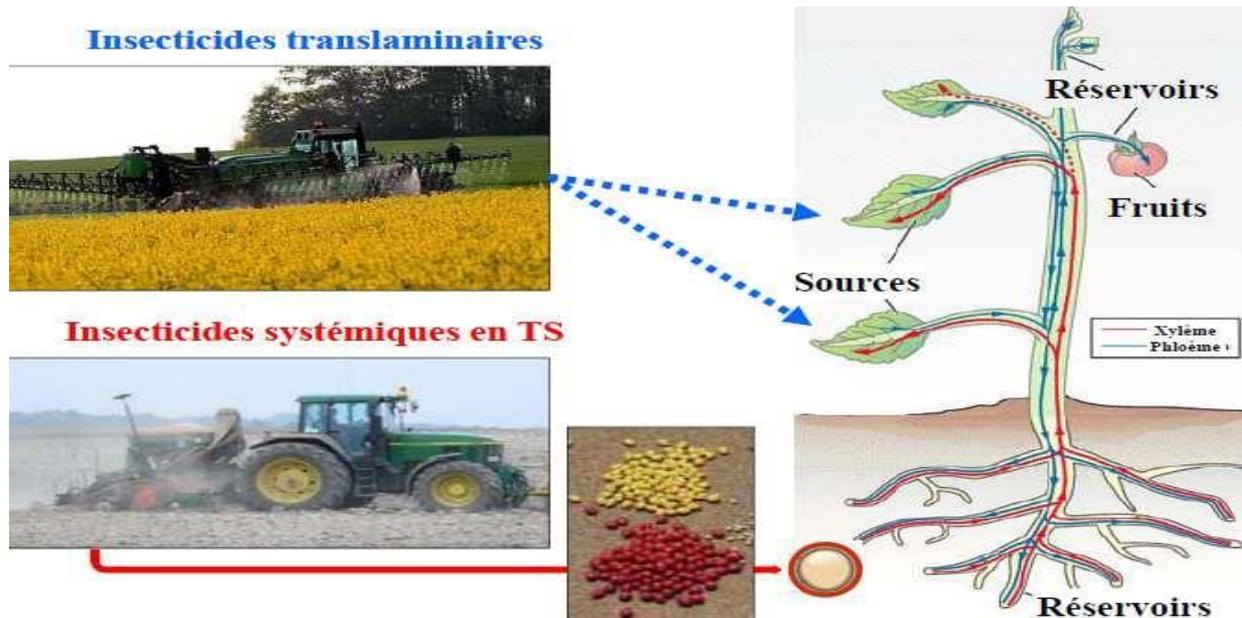


Figure I- 3 : Le mode d'administration des insecticides.

Par mode d'action, on entend généralement le mécanisme par lequel la substance va exercer son effet sur la cible du ravageur visé.

Pour éliminer les insectes ces pesticides agissent directement sur le cerveau de la cible en remplaçant certains récepteurs qui permettent le passage des informations électriques entre les neurones (canaux Sodium et Potassium notamment). Pour simplifier, le remplacement des récepteurs d'origine sur le neurone a pour effet « d'ouvrir les vannes » électrochimiques entre les neurones ce qui conduit à leur destruction [51].

Regroupant environ 800 molécules qualifiées de substance ou de matière active, les organes cibles sont des substances hétérogènes.

Cette hétérogénéité chimique peut être expliquée par la diversité des ravageurs visés et par la multiplicité des cibles biologiques susceptibles d'être atteintes.

Dès lors, on pressent que les modes d'action de ces substances seront extrêmement divers.

Nous avons présenté quelques-uns de ces modes d'action par famille chimique des pesticides illustrés dans le tableau suivant :

Tableau I- 1 : Mode d'action des pesticides selon les cibles.

Insecticides et Acaricides	<ul style="list-style-type: none"> • Action sur le système nerveux ☞ Sur les synapses et les neuromédiateurs ☞ Sur la transmission axonale 	<ul style="list-style-type: none"> • Action sur la cuticule ☞ Inhibition de la chitine
	<ul style="list-style-type: none"> • Action sur la respiration ☞ Inhibition du transport des électrons dans les mitochondries ☞ Inhibition de la phosphorylation oxydative 	<ul style="list-style-type: none"> • Perturbateurs de mue ☞ Action sur l'ecdysone ☞ Action sur l'homme juvénile
Fongicides	<ul style="list-style-type: none"> • Action sur les processus respiratoires ☞ Inhibition des complexes II et III ☞ Phosphorylation oxydative ☞ Inhibition de la germination 	<ul style="list-style-type: none"> • Action sur les biosynthèses ☞ Biosynthèse des stérols ☞ Biosynthèse de l'ARN et de l'ADN ☞ Biosynthèse des mélanines
	<ul style="list-style-type: none"> • Action sur les microtubules ☞ Combinaison avec la tubuline 	<ul style="list-style-type: none"> • Autres modes d'action ☞ Action sur les membranes et la croissance ☞ Inhibition de la germination ☞ Modification de la perméabilité cellulaire ☞ Inhibition de l'élongation des tubes germinatifs
Herbicides	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibition de la photosynthèse ☞ Inhibition → du PS I et PS II 	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibiteurs de la synthèse des caroténoïdes

	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibition de la synthèse des lipides ☞ Inhibition de l'enzyme Accase, des élongeases et des enzymes de cyclisation du GGPP 	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibiteurs de la synthèse des chlorophyles ☞ Inhibition de la PDS et de la 4-HPPD
	<ul style="list-style-type: none"> • Inhibition de la synthèse des acides aminés (chloroplastes) ☞ Inhibition de la synthèse de la glutamine, des AA aromatiques et des AA ramifiés 	<ul style="list-style-type: none"> • Découplant
	<ul style="list-style-type: none"> • Perturbation de la régulation de l'auxine AIA ☞ Inhibiteurs de la division cellulaire ☞ Blocage de la tubuline du fuseau achromatique ☞ Blocage de la synthèse de l'acide folique 	<ul style="list-style-type: none"> • Perturbateurs de croissance ☞ Inhibition de transport auxinique et de la synthèse de la cellulose

Une connaissance détaillée de ces mécanismes d'action est donc nécessaire, d'une part pour pallier aux phénomènes de résistance, et d'autre part pour permettre à long terme une réduction des doses appliquées.

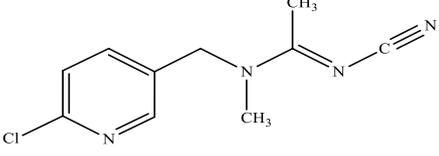
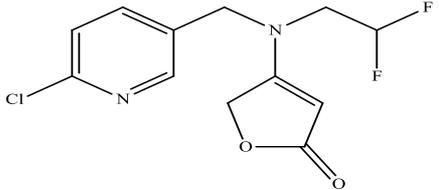
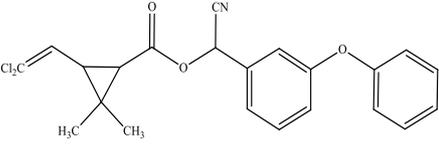
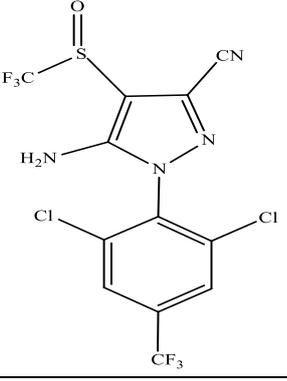
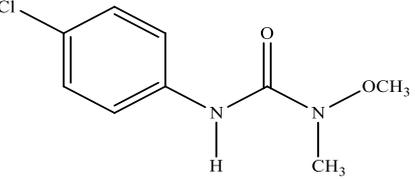
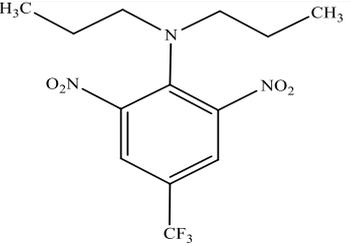
Le but fondamental est une connaissance parfaite de la biologie des prédateurs de façon à pouvoir mettre au point des substances qui n'agiraient que sur une cible spécifique du prédateur afin de diminuer les effets sur les organismes non-cibles ainsi que les effets secondaires.

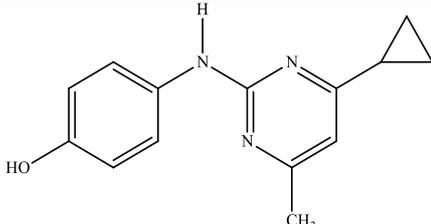
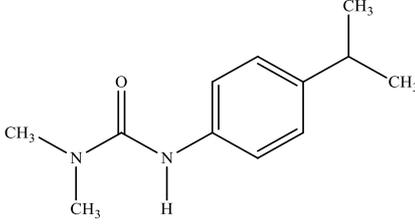
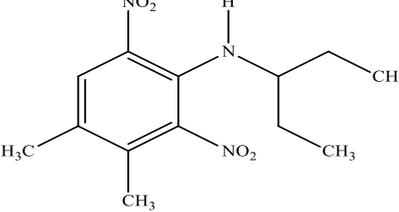
I-4. GENERALITES SUR LES PESTICIDES ETUDIES

Selon les estimations de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), chaque année, entre 500 000 et 1 million de personnes sont empoisonnées par des pesticides, et entre 5 000 et 20 000 d'entre eux meurent. Des études ont montré que 75 % de personnes qui en meurent sont des travailleurs agricoles, les 25 % sont morts suite à un empoisonnement par consommation d'aliments contaminés [52].

Dans cette partie du travail, nous étudierons différentes familles de pesticides. Dans la famille des néonicotinoïdes nous avons sélectionné l'acétamipride (ACP) et le flupyradifurone (FPD), chez les pyréthrinoïdes avec l'alpha-cyperméthrine (CYP) et enfin le fipronil (FPN) chez les phénylpyrazoles. Nous avons consigné dans le tableau I-2 quelques propriétés physico-chimiques des pesticides sélectionnés.

Tableau I- 2 : Quelques propriétés physico-chimiques des pesticides d'étude.

Pesticide	Formule	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Solubilité dans l'eau (mg L ⁻¹)	Structure
Acétamipride	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄	222,67	2950	
Flupyradifurone	C ₁₂ H ₁₁ ClF ₂ N ₂ O ₂	288,68	3200	
Alpha cyperméthrine	C ₂₂ H ₁₉ Cl ₂ NO ₃	416,30	0,004	
Fipronil	C ₁₂ H ₄ Cl ₂ F ₆ N ₄ OS	437,15	2,4	
Monolinuron	C ₉ H ₁₁ ClN ₂ O ₂	214,65	735	
Trifluralin	C ₁₃ H ₁₆ F ₃ N ₃ O ₄	335,28	0,221	

Cyprodinil	$C_{14}H_{15}N_3$	225,29	13	
Isoprothuron	$C_{12}H_{18}N_2O$	206,28	70,2	
Pendimethalin	$C_{13}H_{19}N_3O_4$	281,31	0,33	

Les néonicotinoïdes constituent la classe chimique la plus importante d'insecticides introduits sur le marché mondial depuis les pyréthriinoïdes.

Des études ont montré que ces néonicotinoïdes sont exclusivement d'origine anthropique issues de la recherche sur les insecticides [53, 54]. Il n'y a donc pas de source naturelle pour ces produits phytosanitaires.

Ces pesticides sont employés pour leurs propriétés en utilisant une grande variété de méthodes allant des pulvérisations foliaires au traitement des semences et des sols pour l'augmentation des rendements.

En raison de leur activité systémique, de leur meilleure résistance à la pluie et de leur facilité d'utilisation comme traitement des semences, les néonicotinoïdes sont extrêmement populaires pour la lutte antiparasitaire sur une large gamme de cultures [55].

I-4.1. Acétamipride (ACP)

L'acétamipride ou de son nom selon IUPAC (E)-N 1 -[(6-chloro-3-pyridyl) méthyle] -N 2-cyano-N 1-méthyle (tableau I-2) est un insecticide systémique à base de pyridylméthylamine appartenant à la famille des néonicotinoïdes largement utilisé dans l'agriculture. C'est le quatrième néonicotinoïde qui a été mis sur le marché après l'imidaclopride depuis 1992 [56]. Par son mode d'action unique, elle a été considérée comme le meilleur insecticide organochloré pour l'environnement. Il représente 25 % des sommes générées sur les ventes totales d'insecticides au niveau mondial en 2014 [57]. L'ACP est appliqué sur les fruits et légumes-

fruits (aubergine, pomme), dans les légumes-feuilles (chou), dans les légumes-racines, les légumes-tubercules (carotte), dans les légumes secs et ainsi que dans les oléagineux à la suite de traitements foliaires [58].

I-4.1.1. Toxicité de l'ACP

L'ACP est largement utilisé dans de nombreux domaines. Cependant sa toxicité pour chez l'homme est considérée faible comparée à celle des abeilles. Sur le plan alimentaire et environnemental, son utilisation par exemple dans le paddy et dans les graines de moutarde pour la protection des plantes est considérée comme sûre, car aucun résidu n'a été détecté après récolte [59, 60]. Chez les abeilles domestiques, une différence de toxicité a été notée pour les différents néonicotinoïdes [61]. Une étude comparative entre les composés nitro-substitués et cyano-substitués a démontré que les nitro-substitués étaient plus toxiques pour l'abeille domestique [62] d'où l'importance et la nécessité de favoriser ce pesticide. D'autres articles ont aussi démontré qu'en générale, les vertébrés ont une faible quantité de récepteurs nicotiques, c'est pourquoi les néonicotinoïdes montrent a priori une toxicité plus élevée chez les invertébrés que chez les vertébrés [63- 66].

Et toujours en terme de toxicité l'ACP est soluble dans l'eau mais n'est pas volatile selon ses propriétés physico-chimiques [67]. Il n'est non plus persistant dans le sol et est stable à pH compris entre 4 et 7 [68- 70].

I-4.1.2. Métabolisme de l'ACP

La transformation de la substance active de l'ACP par réaction chimique est à l'origine de différentes voies de dégradation. L'ACP est stable à l'hydrolyse et à la photolyse, le principal métabolite dans le sol étant IM1-4 [71- 73]. Les métabolites mineurs sont ACE-urée et 6-CNA [74]. La biotransformation de l'acétamipride produit le dérivé N-déméthylation [75, 76] N-di méthylène (E)-N1-[(6-chloro-3-pyridyl)-methyl]-N2-cyano-acetamidine, qui a une toxicité beaucoup plus faible que l'ACP. Récemment, Phugare et Jadhav [77] ont mis en évidence la formation de différentes métabolites tels que le dérivé N-amido-amide, 1-(6-chloropyridin-3yl)-N-méthyl méthane-amine et l'acide 6-chloronicotinique qui sont formées au cours de la biodégradation de l'acétamipride.

D'autres travaux montre que la dégradation biologique de l'ACP dans les sols peut conduire par oxydation à la formation du N-'[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N-cyano-acétamidine puis une voie secondaire donnera naissance au méthyl amine [78] et par hydrolyse ou déméthylation au

(E)-3-((6-chloropyridin-3-yl) (méthyl) (méthyl) (amino)) acrylonitrile et à la N-((6-chloropyridin-3-yl) (méthyl)) -N-méthylprop-1-én-2-amine. [79]. De même, sous l'impact d'une souche D-2 bactérienne, entre 30° et 45° (à pH 5-10), l'ACP conduit à trois autres métabolites que sont le 1-(6-chloropyridine-3-yl)-N-méthyl méthanimine, le N'-[(6-chloropyridin-3-yl) méthyl]-N-méthylacétamide et le N'-cyano-N-méthyl-N-(pyridin-3 ylméthyl) éthanimidamide ont été détectés et identifiés par spectrométrie de masse en tandem et chromatographie liquide [80].

I-4.2. Flupyradifurone (FPD)

Le flupyradifurone ou 4-((6-chloro-3-pyridylmethyl) (2,2-difluoroethyl) (amino) (furan-2) (5H) – one)) selon l'IUPAC (tableau I-2), est une nouvelle matière active comme insecticide systémique. Il a été introduit commercialement sur le marché en 2014 en tant qu'outil favorable à la lutte antiparasitaire intégrée (LAI) [81]. Il est homologué pour être utilisé dans une grande variété de cultures de fruits et légumes. Le flupyradifurone cible certains ravageurs suceurs les plus destructeurs au monde, notamment les pucerons, les psylles, les cochenilles, les cicadelles, et les cochenilles farineuses. Il joue un rôle important pour le contrôle des aleurodes (des mouches blanches) tels que *Bemisia tabaci*, qui sont des vecteurs de graves virus phytopathogènes tels que le virus de la feuille jaune de la tomate responsable du retard de croissance de la plante [82, 83].

Il appartient à la classe des insecticides buténolides et l'activité insecticide du FPD est similaire à celle des néonicotinoïdes [84].

Le flupyradifurone peut être appliqué par voie aérienne sur les cultures de légumes-tubercules, légumes-cormes, légumes-racines et légumineuses. Il agit par ingestion et par contact, mais il a été prouvé que son effet est plus puissant par ingestion. En fonction des techniques d'application sa matière active a un effet systémique lorsqu'elle est appliquée comme traitement du sol, et elle a une activité trans-laminaire lorsqu'elle est appliquée en traitement foliaire [85].

I-4.2.1 Toxicité du FPD

La substance active du FPD se révèle inoffensive pour l'abeille. De nombreuses études ont montré que le FPD est "sans danger pour les abeilles" et peut être utilisé sur les cultures à fleurs où les abeilles butinent activement [86- 88] . Comme dans le cas de l'ACP, il a été démontré

que le FPD présentait un excellent profil éco-toxicologique et de sécurité pour la lutte contre les parasites.

I-4.2.2 Métabolisme du FPD

Les principaux métabolites du flupyradifurone (l'acide 6-chloronicotinique (6-Ch) et la difluoro-éthyl-amino-furanone (DFEAF) ont détectés par chromatographie liquide avec spectrométrie de masse en tandem [89]. Le métabolisme du FPD obtenu par les P450 de l'abeille domestique a été analysé par MS/MS [90]. La cinétique de photodégradation en fonction du temps de la FPD exposée aux UV a été quantifiée à l'absence et à la présence de l'acide humique [91].

I-4.3. Alpha-Cypermethrine (CYP)

L'alpha cyperméthrine ou (RS)-alpha-cyano-3-phenoxybenzyl (1RS, 3RS,1RS, 3SR) -3- (2,2-dichlorovinyl) -2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate (tableau I-2) appartient à la famille des pyréthriinoïdes. Il agit par contact et par ingestion, et est efficace contre une grande variété d'insectes : mouches et autres diptères, moustiques, fourmis, aphides, insectes xylophages, etc. C'est une substance de synthèse employée comme insecticide [94] dans la zone des [92, 93] Niayes et connaît de nombreuses applications biocides, sur insectes volants et rampants, en aérosol comme en pulvérisation.

I-4.3.1 Toxicité de l'alpha-cyperméthrine

C'est un pyréthroïde synthétique de type II, très efficace et peu toxique pour les mammifères. Cependant, son utilisation chronique et des doses excessives peuvent se retrouver dans la chaîne alimentaire, provoquant dans l'organisme des changements hématologiques, biochimiques, reproductifs et pathologiques. Des dommages à certains tissus des reins et du foie peuvent aussi être causés [95]. L'alpha cyperméthrine est toxique lorsqu'elle est appliquée par voie cutanée ou administrée par voie orale [96]. Des études faites sur les cultures céréalières en Australie sur les CL50 [97] comparées à celles de Clouston et al de l'alpha-cyperméthrine démontrent une chute de 24,88 à 9,90 mg m.a./L [98].

L'alpha cyperméthrine a un mode d'action différente des précédents pesticides. Il affecte le système nerveux des insectes, en perturbant la perméabilité des membranes cellulaires et en bloquant les canaux sodiques. L'alpha cyperméthrine présente un effet résiduel suffisamment long [99].

I-4.3.2 Métabolisme de l'alpha cyperméthrine

En termes de dégradation la première preuve de dégradation énantiosélective de l'alpha cyperméthrine a été détecté dans cinq légumes (tomate, concombre, colza, chou et poivron) après une pulvérisation foliaire. Les résultats de la dégradation ont montré que la CYP se dissipe rapidement dans les légumes avec des demi-vies de 2,85-8,88 jours [100]. Récemment, Affam et al. ont étudié la dégradation de la CYP dans des solutions aqueuses par chromatographie liquide à haute performance et détection par diode [101].

I-4.4. Le fipronil (FPN)

Le FPN (tableau I-2) est utilisé pour lutter contre un large éventail d'insectes nuisibles, tels que les coléoptères (taupin), diptères (mouche), orthoptères (criquet), hyménoptères (fourmi), dictyoptères (blatte) [102]. Dans les années 1980, de nombreux insectes ravageurs avaient développé une résistance aux organophosphorés, aux carbamates et aux pyréthroïdes [103-105]. La société française Rhône-Poulenc Agro (désormais Bayer CropScience) a découvert et développé le FPN entre 1985 et 1987 [106] puis l'on mis sur le marché en 1993 [107]. C'est dans ce contexte que le FPN a été présenté comme ayant plusieurs attributs. Cette nouvelle classe chimique d'insecticides agit sur le récepteur de l'acide γ -aminobutyrique (GABA) en tant qu'inhibiteur de l'effet de serre [108, 109]. C'est un nouvel insecticide destiné à la protection des cultures, avec une bonne sélectivité entre insectes et mammifères. Son action insecticide consiste à bloquer le canal chlorure activé par l'acide amino-butyrrique [110].

I-4.4.1 Toxicité du FPN

Elle a été démontrée dans le cas des larves du moustique (*Aedes aegypti*) avec des CL50 de 24,8 nM (soit 11,7 mg/L) et 15,1 nM (soit 7,14 mg/L) au bout de 24 et 48 heures respectivement. La CL50 pour le fipronil-sulfure et le fipronil-sulfone est la même, soit 8,8 nM (3,79 mg/L) [111]. Le fipronil est également très toxique pour les moucheron (*Chironomus tepperi*) qui sont des parasites dans les rizières, à de très faibles concentrations. La CL50 et la CL90 sont respectivement de 0,43 mg/L et de 1,05 mg/L [112].

Dans le cas du charançon de la capsule (*Anthonomus grandis*), il a été démontré que des résidus foliaires aussi faibles que 3 ng/cm² tueraient environ 48 % des charançons exposés à l'insecticide [113].

Le fipronil est également très toxique pour de nombreuses espèces aquatiques [114]. Par exemple, la crevette mysidacée (*Americamysis bahia*) est affectée à des concentration de l'ordre

du pptr tandis que la daphnie d'eau douce (*Daphnia pulex*) et le crapet arlequin (*Lepomis macrochirus*) à des concentrations de l'ordre du ppb.

Ngim et Crosby [115] ont eux constaté la toxicité du fipronil pour les écrevisses résidentes des rizières à des niveaux de ppb (14,3-19,5 mg/L).

I-4.4.2 Métabolisme du FPN

Certains auteurs[116, 117] ont montré la photodégradation du Fipronil dans les eaux, les sols et les plantes en désulfinyl-fipronil d'aniline et dérivés. Le FPN est également oxydé en sulfone, réduit en sulfide dans les sols (par des facteurs biotiques ou abiotiques) ou hydrolysé en amide [118]. La cinétique de l'hydrolyse à différentes valeurs de pH fait varier la demi-vie de 770 h à un pH 9 à 2,4 h à un pH 12. Il reste stable en milieu acide (pH 5,5) et les conditions de pH neutres [119].

Un dérivé d'amide de fipronil-sulfone peut être présent par suite d'une hydrolyse ou le fragment de cyanure, qui peut, en outre, être hydrolysé produisant un dérivé d'acide carboxylique. La photolyse du fipronil-sulfone produit de l'acide sulfonique. Le fipronil-sulfure peut suivre l'hydrolyse de son groupement cyano conduisant à un dérivé d'acide carboxylique. Le détrifluoro-méthyl sulfinyl-fipronil peut apparaître dans le sol suivant le clivage de la fraction trifluoro-méthyl sulfinyle [120]. Les études d'adsorption et de lixiviation effectuées en laboratoire montrent que le FPN et ses principaux métabolites sont légèrement mobiles dans le sol [121].

Des études de déplacement du radio ligand [³H] Ethynyl Bicycloorthobenzoate ([³H] EBOB) montrent que le FPN se fixe beaucoup plus facilement aux membranes neuronales d'insectes qu'à celles des mammifères [122].

I-5. LES BASES THEORIQUES DE LA FLUORESCENCE

I-5.1. Principe de la fluorescence

La fluorescence est un phénomène d'émission de rayonnement électromagnétique (ou photons) par une molécule (ou un atome) suite à l'excitation de cette dernière (ou de ce dernier) par absorption d'un rayonnement électromagnétique de plus forte énergie. Et dans le cas de la fluorescence moléculaire on utilise un rayonnement monochromatique ultra-violet ou visible pour leur excitation. On parle de fluorescence moléculaire ou de fluorescence UV- visible.

Toute molécule capable d'absorber dans l'UV-visible est appelée chromophore.

L'ensemble de ces phénomènes dits processus photophysiques peut être résumé par le diagramme de Perrin-Jablonski (Fig. I-4).

L'excitation des molécules intervient par transition des électrons constituant la liaison entre deux atomes d'une molécule. L'énergie transportée par des photons UV-visibles permet, en effet, de faire passer ces électrons d'un niveau fondamental, d'énergie basse, vers un niveau excité, d'énergie plus élevée. L'énergie des molécules augmente elle aussi, on dit alors qu'elles sont excitées. Ce phénomène est appelé absorption. Dans un second temps, la molécule perd son excès d'énergie. Cette perte d'énergie peut être accompagnée de l'émission de photons, on parle alors de transitions radiatives. Si les photons émis correspondent à une transition de même multiplicité de spin (retour de l'état singulet S_1 vers l'état fondamental S_0), on parle de phénomène de fluorescence [123]. La phosphorescence correspond quant à elle au retour de l'état triplet T_1 à S_0 .

Une molécule fluorescente peut absorber l'énergie lumineuse (lumière d'excitation) et la restituer sous forme de lumière fluorescente (lumière d'émission). Les molécules qui fluorescent sont en majorité cycliques, rigides et possédant des liaisons π (délocalisation des électrons).

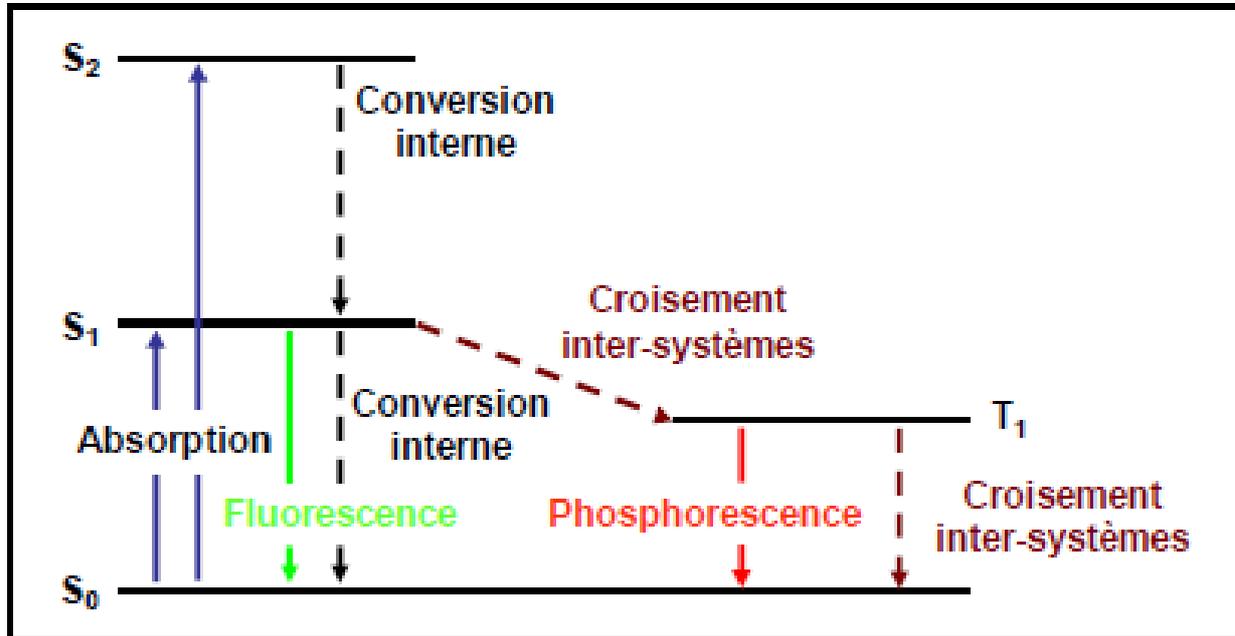


Figure I- 4 : Diagramme illustratif des processus photophysiques de Perrin-Jablonski.

I-5.2. Principe de la spectrofluorimétrie

La spectrofluorimétrie est la méthode qui utilise les propriétés de fluorescence pour doser certaines molécules (Fig.I- 5). L'appareil d'analyse, le spectrofluorimètre comprend :

- Une source lumineuse d'excitation
- Un monochromateur permettant de sélectionner une seule longueur d'onde d'excitation
- Une cuve qui contient la molécule à doser.

Puis une fois la solution excitée par la lumière d'excitation, la molécule fluorescente va émettre dans toutes les directions et il suffira de mettre un détecteur suivant une direction perpendiculaire au faisceau incident pour mesurer la lumière émise. Grâce à un logiciel approprié, on enregistre les spectres d'excitation et d'émission de la molécule.

Pour obtenir le spectre d'excitation, on place le monochromateur de réception sur l'émission de fluorescence à la longueur d'onde du maximum d'intensité de fluorescence et on balaye les longueurs d'onde d'excitation avec le monochromateur d'excitation. De même, pour le spectre d'émission, on règle l'excitation à sa longueur d'onde maximale, puis on enregistre l'intensité d'émission pour différentes longueurs d'ondes d'émission sélectionnées par le monochromateur.

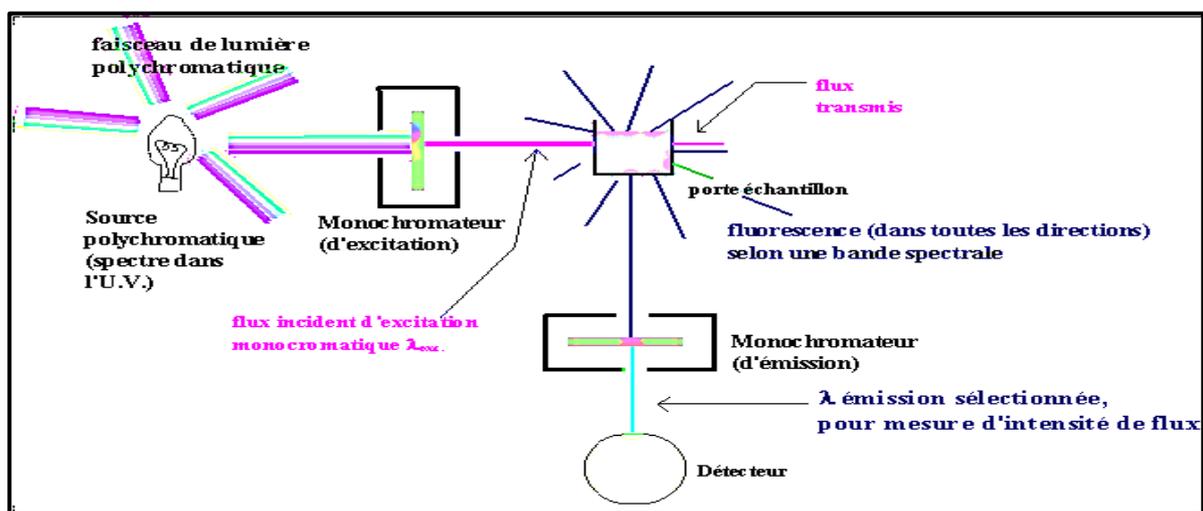


Figure I- 5 : Schéma de principe du spectrofluorimètre.

On note que la polarité du milieu comme tant d'autres facteurs peuvent affecter la fluorescence des composés en solution [124].

En raison de sa simplicité et de sa sensibilité, la technique fluorimétrique est très employée pour l'analyse quantitative des molécules.

I-6. METHODES D'ANALYSES DES PESTICIDES

Les techniques classiques utilisées pour l'analyse des pesticides sont la chromatographie en phase gazeuse et la chromatographie liquide haute performance associées à différents détecteurs. Toutefois, elles présentent certains inconvénients tels que la nécessité de procédure de prétraitement pour les pesticides faiblement volatils et thermolabiles [125]. Il existe aussi d'autres méthodes plus récentes que ces deux pour la détection de plus basse concentration de résidus présents dans les matrices à savoir : la spectrofluorimétrie, la RMN, l'infrarouge, la méthode de dosage d'immunoabsorption par enzyme liée dite ELISA.

I-6.1. Méthodes chromatographiques

Ce sont les méthodes les plus utilisées, particulièrement la chromatographie en phase gazeuse (CPG) et la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) pour la détermination des traces de pesticides (ACP, FPD, CYP) dans plusieurs matrices sols, eaux, légumes et fruits en couplage avec plusieurs détecteurs. La CPG est la plus utilisée du fait de sa supériorité de performance pour les molécules volatilissables et thermostables et de sa compatibilité avec plusieurs détecteurs. Environ 60 % des résidus de pesticides sont analysables par cette technique.

I-6.1.1 Chromatographie en phase gazeuse

La chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectroscopie de masse (GC-MS) a été une méthode de détection largement pratiquée au cours de la dernière décennie pour divers types d'échantillons biologiques, environnementaux, agricoles et alimentaires [126-141]. La GC-MS permet une détermination sensible et sélective des analytes. L'optimisation des limites de détection (LOD) et de quantification (LOQ) des instruments et du temps d'analyse a été étudiée en adaptant diverses combinaisons de méthodes d'extraction, de sources d'ionisation et d'analyseurs pour la détermination des pesticides.

I-6.1.2 Chromatographie liquide

Dans certaines conditions, une méthode alternative à la GC-MS est la chromatographie en phase liquide par spectrométrie de masse (LC-MS) qui est rapide et efficace [142, 143].

La chromatographie liquide multi-résidus couplée avec la spectrométrie de masse en tandem (LC-MS/MS) a été utilisée pour la détection, la confirmation et la quantification de six pesticides néonicotinoïdes (dinotefuran, thiamethoxam, clothianidine, imidaclopride,

acétamipride et thiaclopride) dans des échantillons agricoles (châtaigne, échalote, gingembre et thé). La méthode a montré une excellente linéarité ($R^2 \geq 0,999$) et précision (écart type relatif, $DSR \leq 8,6\%$) pour tous les composés. Et des limites de quantification (LQ) variant de $0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ à $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$ pour la châtaigne, l'échalote et les échantillons de gingembre, thé respectivement. Les pourcentages moyens de récupérations, mesurés à trois niveaux de concentration, étaient compris entre 82,1 et 108,5 %. Seuls l'imidaclopride et l'acétamipride ont été détectés à des niveaux de concentration allant de $0,05$ à $3,6 \text{ mg kg}^{-1}$ [144].

Une autre technique le micro-extraction liquide-liquide assistée par air (AALLME) a été récemment signalée pour certains pesticides thiazoles à partir de différents échantillons d'eaux. Dans les conditions optimales d'extraction, la méthode a montré de larges plages linéaires avec $R^2 > 0,99$ et des limites de détection et de quantification basses entre $0,53$ - $1,13$ et $1,76$ - $3,77 \text{ ng mL}^{-1}$ respectivement. Avec des taux de récupération allant 100 à 113 % [145].

Pour la détection des composés à faible volatilité dans les matrices complexes, la spectrométrie de masse en tandem chromatographie liquide électro-spray-ionisation (LC-ESI-MS/MS) a servi pour l'analyse de ces types de composés. Et les résultats avaient montré une récupération moyenne de sept insecticides néonicotinoïdes (dinotefuran, nitenpyram, thiamethoxam, imidaclopride, clothianidine, acétamipride, et thiaclopride) variant de 66,3 à 108,0 % à partir d'échantillons de thé dopés à $0,01$ - $0,5 \text{ mg kg}^{-1}$. Les écarts-types relatifs étaient inférieurs à 16 % pour tous les tests de récupération. Des limites de quantification comprises entre $0,01$ et $0,05 \text{ mg kg}^{-1}$ ont été obtenues [146].

La chromatographie liquide à haute performance et la spectrométrie de masse en tandem (CLHP-MS/MS) ont été développées aussi pour la détermination simultanée de pesticides néonicotinoïdes et le fipronil dans des échantillons d'eau de mer et d'eau de rivière en utilisant l'extraction en phase solide sur disque (SPE). Dans les conditions optimales, la limite inférieure de quantification (LQ) des échantillons d'eau réels se situait entre $0,05 \text{ ng L}^{-1}$ et $0,50 \text{ ng L}^{-1}$. Des taux de récupération situés entre 58 et 109,9 %, une précision (écarts types relatifs) de 13,3%) et une linéarité (R^2) de 0,995 ont également été obtenus [147].

Étant donné que des néonicotinoïdes ont été fréquemment détectés dans le pollen, les légumes et les fruits, l'exposition de l'homme a suscité une inquiétude croissante. Pour la quantification simultanée de neuf composés néonicotinoïdes y compris l'ACP dans l'urine, a été développée la méthode chromatographie liquide à ultra-haute performance avec dilution isotopique couplée à la spectrométrie de masse en tandem (UPLC-MS/MS). Les limites de quantification étaient de $0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ pour l'ACP et autres, et de $0,2 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ pour le thiamethoxam, l'imidaclopride, le clothianidine et le thiaclopride [148].

I-6.2. Méthodes spectroscopiques et autres

Malgré la haute sensibilité de la méthode chromatographique et la spécificité des détecteurs combinés associée à la capacité de séparer les composantes lors de l'analyse, plusieurs chercheurs ont fait recours à d'autres méthodes d'analyse de pesticide telle que la spectroscopie pour l'analyse des pesticides [149, 150]. C'est ainsi que l'influence du pH sur la persistance de quatre insecticides néonicotinoïdes (imidaclopride, thiamethoxam, acétamipride et thiaclopride) a été étudiée par spectrométrie RMN à différentes valeurs de pH [151]. De même, deux méthodologies basées sur la spectrométrie vibratoire à savoir l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et celle de la transformée de Fourier Raman (FTR) ont été développées pour la détermination de la cyromazine dans les formulations de pesticides solides [152].

D'autres ont utilisé des méthodes biologiques Immuno-enzymatiques spécifiques, sensibles, faciles à mettre en œuvre et rapides. On pourra citer parmi celles basées sur la technique biologique Immuno absorbant (ELISA : Enzyme- Linked Immune assay).

Ainsi, Watanabe et al ont appliqué cette méthode à divers échantillons pour la détection des insecticides néonicotinoïdes dans les matrices alimentaires ou environnementales avec des pourcentages de récupération et des coefficients de corrélations satisfaisantes [153].

Ces mêmes auteurs ont aussi développé une méthode d'analyse sans solvant organique pour l'ACP, avec extraction à base d'eau et un test immuno-enzymatique compétitif direct (ELISA) très sensible. Et la sensibilité analytique a été démontrée par l'obtention d'une limite de détection du test ELISA respectivement de 0,16 ng/mL et 0,015 ng mL⁻¹. Avec des valeurs de récupération moyenne de l'acétamipride allant de 89 à 118% avec un écart-type relatif inférieur à 10 % [154].

Le test ELISA multi-analyte a été aussi établi en utilisant huit pesticides organophosphorés et deux insecticides néonicotinoïdes. Et les taux de récupération des échantillons dopés se situaient entre 86,8 et 125,0 % respectivement pour la détection de résidus de pesticides uniques de parathion-méthyle et d'imidaclopride dans l'eau du robinet, l'eau des étangs, le raisin, le concombre et le sol [155].

Des études sur la détermination des quantités de résidus de l'ACP dans des échantillons de fruits et légumes ont été réalisées avec l'ELISA. Les résultats ont montré une sensibilité satisfaisante ; une limite de détection 0,053 ng.g⁻¹ et une forte sélectivité pour l'ACP par rapport aux autres analogues de néonicotinoïdes avec des taux de récupération supérieurs à 95 % [156].

Une méthode a été mise au point pour la détection de l'insecticide ACP, basée sur la forte interaction du groupe cyano avec les nanoparticules d'or (AuNP). Cette méthode a été appliquée avec succès pour détecter l'ACP dans les légumes. Les taux moyens de récupération trouvés variaient entre 93,1 et 102,0 % [157].

I-6.3. Méthodes fluorimétriques

L'acétamipride, le flupyradifurone et l'alpha-cyperméthrine étant des pesticides naturellement non fluorescents ce qui limite leur analyse par la méthode fluorimétrique directe. Cependant plusieurs auteurs se réfèrent à la méthode de fluorescence photo induite classique (méthode PIF) avant l'analyse. Cette méthode consiste à la transformation des composés peu ou non fluorescents après irradiation UV en un ou plusieurs photoproduits fluorescents. La sensibilité de cette méthode dépend de plusieurs paramètres à savoir le choix du solvant, le temps d'irradiation UV et le pH du milieu. De ce fait la méthode a été appliquée par un bon nombre de chercheurs. Diaw et al [158], [159] ont déterminé avec la méthode PIF deux herbicides de la famille des phényl-urées et de l'aniline dans les eaux naturelles du Sénégal avec des limites de détection de 1 à 28 ng mL⁻¹ et 1,3 ng mL⁻¹, respectivement. De même, Coly et Aaron ont réussi à déterminer plusieurs insecticides aromatiques dans des formulations commerciales avec des LD de l'ordre de 4,95 ng mL⁻¹ obtenues pour le diflubenzuron (DFB) dans le propanol-2, et des pourcentages de récupération compris entre 95 et 106 % [160]. Dans le but de gagner en sensibilité et en sélectivité, la méthode PIF a été combinée avec plusieurs détecteurs [161-164].

Par contre, dans le cas des pesticides faiblement fluorescents, plusieurs auteurs ont fait recours à des méthodes de dérivation afin d'améliorer les performances analytiques en utilisant certains réactifs chimiques, des marqueurs fluorogéniques ou en formant des complexes avec les micelles ou les cyclodextrines (CDs) [165, 166].

L'utilisation de 0,01 mol L⁻¹ de dodécylsulfate de sodium avec des pesticides néonicotinoïdes (acétamipride, clothianidine, imidaclopride, nitenpyram, thiaclopride et thiamethoxam) dans les échantillons d'eau a engendré une augmentation d'environ 30 % de la sensibilité de la méthode. Dans les conditions optimales, la méthode présentait des limites de détection comprises entre 0,03 et 0,23 µg mL⁻¹ et des pourcentages de récupération proches de 100 % [167].

I-7. CONCLUSION

En résumé, la connaissance des différentes sources de pollution des eaux de surface et souterraine a servi d'appât aux chercheurs du monde entier à pouvoir lutter contre ce facteur. Dès lors, pour avoir une main mise sur ce phénomène de pollution surtout de ceux qui ont fait l'objet de cette étude c'est-à-dire les pesticides, la maîtrise de leurs caractéristiques physicochimiques est incontournable. Partant de ce fait leur devenir dans les trois compartiments de l'environnement (eaux, sols et atmosphère) est devenu l'un des principaux soucis des scientifiques. Ainsi avec le développement de la chimie plusieurs méthodes d'analyses adaptées pour la détermination des traces de pesticides dans le domaine sanitaire et alimentaire ont vu le jour. Il était question dans ce chapitre d'analyser l'acétamipride, la flupyradifurone et l'alpha cyperméthrine naturellement non ou peu fluorescents. Pour se faire, on a fait recours à la spectroscopie de fluorescence classique en soumettant ces pesticides à une irradiation ultra-violet pour les transformer en photoproduits plus fluorescents, c'est la méthode dite PIF.

Elle nous a permis de quantifier nos pesticides d'étude dans divers échantillons d'eaux de puits, céanes, robinets et rivières prélevés dans la zone des Niayes (Mbeubeuss et Mboro) et de la rivière Penfeld de Brest. Et les résultats obtenus ont démontré que c'est une méthode sensible et sélective.

Sachant que l'eau est un élément essentiel pour la vie, la question qui nous préoccupe est comment le rendre utilisable ce qui pousse à développer des méthodes de traitements.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE I

- [1] P. J. Atkins et I. R. Bowler, *Food in society: economy, culture, geography*. London; New York: Arnold, 2001.
- [2] M. Gitea *et al.*, « The Consequences of Excessive Chemicalization on Fruits Quality », *Rev. Chim. -Buchar. - Orig. Ed.-*, vol. 69, p. 1303-8, juill. 2018, doi: 10.37358/RC.18.6.6315.
- [3] M. Tudi *et al.*, « Agriculture Development, Pesticide Application and Its Impact on the Environment », *Int. J. Environ. Res. Public Health*, vol. 18, n° 3, p. 1112, janv. 2021, doi: 10.3390/ijerph18031112.
- [4] H.-J. Lee, K. Y. Kim, S.-Y. Hamm, M. Kim, H. K. Kim, et J.-E. Oh, « Occurrence and distribution of pharmaceutical and personal care products, artificial sweeteners, and pesticides in groundwater from an agricultural area in Korea », *Sci. Total Environ.*, vol. 659, p. 168-176, avr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.12.258.
- [5] L. Fava, M. A. Orrù, A. Crobe, A. Barra Caracciolo, P. Bottoni, et E. Funari, « Pesticide metabolites as contaminants of groundwater resources: assessment of the leaching potential of endosulfan sulfate, 2,6-dichlorobenzoic acid, 3,4-dichloroaniline, 2,4-dichlorophenol and 4-chloro-2-methylphenol », *Microchem. J.*, vol. 79, n° 1-2, p. 207-211, janv. 2005, doi: 10.1016/j.microc.2004.10.009.
- [6] V. Silva, H. G. J. Mol, P. Zomer, M. Tienstra, C. J. Ritsema, et V. Geissen, « Pesticide residues in European agricultural soils – A hidden reality unfolded », *Sci. Total Environ.*, vol. 653, p. 1532-1545, févr. 2019, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.10.441.
- [7] A. Craven et S. Hoy, « Pesticide persistence and bound residues in soil—regulatory significance », *Environ. Pollut.*, vol. 133, n° 1, p. 5-9, janv. 2005, doi: 10.1016/j.envpol.2004.04.010.
- [8] L. Bondareva et N. Fedorova, « Pesticides: Behavior in Agricultural Soil and Plants », *Molecules*, vol. 26, n° 17, p. 5370, sept. 2021, doi: 10.3390/molecules26175370.
- [9] C. A. Brühl et J. G. Zaller, « Biodiversity Decline as a Consequence of an Inappropriate Environmental Risk Assessment of Pesticides », *Front. Environ. Sci.*, vol. 7, p. 177, oct. 2019, doi: 10.3389/fenvs.2019.00177.
- [10] M. F. Kronberg *et al.*, « Glyphosate-based herbicides modulate oxidative stress response in the nematode *Caenorhabditis elegans* », *Comp. Biochem. Physiol. Part C Toxicol. Pharmacol.*, vol. 214, p. 1-8, déc. 2018, doi: 10.1016/j.cbpc.2018.08.002.
- [11] M. Kaur, « Ultrastructural alterations in scales of *Ctenopharyngodon idellus* (Cuvier & Valenciennes) induced by chlorpyrifos: a promising tool as bioindicator of pesticide pollution », *Int. J. Fish. Aquat. Stud.*, vol. 2, p. 58-62, janv. 2015.
- [12] S. A. Quandt, M. A. Hernández-Valero, J. G. Grzywacz, J. D. Hovey, M. Gonzales, et T. A. Arcury, « Workplace, Household, and Personal Predictors of Pesticide Exposure for Farmworkers », *Environ. Health Perspect.*, vol. 114, n° 6, p. 943-952, juin 2006, doi: 10.1289/ehp.8529.

- [13] A. R. Boobis, B. C. Osendorp, U. Banasiak, P. Y. Hamey, I. Sebestyen, et A. Moretto, « Cumulative risk assessment of pesticide residues in food », *Toxicol. Lett.*, vol. 180, n° 2, p. 137-150, août 2008, doi: 10.1016/j.toxlet.2008.06.004.
- [14] S. Mekonen *et al.*, « Pesticide residues in drinking water and associated risk to consumers in Ethiopia », *Chemosphere*, vol. 162, p. 252-260, nov. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2016.07.096.
- [15] I. El-Nahhal et Y. El-Nahhal, « Pesticide residues in drinking water, their potential risk to human health and removal options », *J. Environ. Manage.*, vol. 299, p. 113611, déc. 2021, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.113611.
- [16] S. Bootsikeaw *et al.*, « Urinary glyphosate biomonitoring of sprayers in vegetable farm in Thailand », *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.*, vol. 27, n° 4, p. 1019-1036, avr. 2021, doi: 10.1080/10807039.2020.1797471.
- [17] R. Saran, « FAO conference on food and agricultural issues », *Food Policy*, vol. 15, n° 3, p. 250-254, juin 1990, doi: 10.1016/0306-9192(90)90094-G.
- [19] « Directive 7/55/CE du Parlement européen et du Conseil du 6 octobre 1997: modifiant la directive 84/450/CEE sur la publicité trompeuse afin d'y inclure la publicité comparative », *LEGICOM*, vol. 18, n° 2, p. 165, 1999, doi: 10.3917/legi.018.0165.
- [20] European Parliament. Directorate General for Parliamentary Research Services., Regulation (EC) 1107/2009 on the placing of plant protection products on the market. LU: Publications Office, 2018.
- [21] P. Robineau et T. Mercier, « Quelle évaluation pour les produits phytopharmaceutiques ? », *Arch. Mal. Prof. Environ.*, vol. 73, no 6, p. 927-933, déc. 2012, doi: 10.1016/j.admp.2012.10.010.
- [22] C. de Jaeger, P. Cherin, N. Fraoucene, et E. Voronska, « Place, intérêt et danger des produits phytosanitaires », *Médecine Longévité*, vol. 4, n° 2, p. 59-67, juin 2012, doi: 10.1016/j.mlong.2012.05.004.
- [23] I. C. Yadav et N. L. Devi, « Pesticides classification and its impact on human and environment », *Env. Sci Eng*, vol. 6, p. 140-158, 2017.
- [24] N. K. Arora et N. Kumar, *Phyto and Rhizo Remediation*. Springer Nature, 2019.
- [25] Zacharia et J. Tano, « Identity, Physical and Chemical Properties of Pesticides », in *Pesticides in the Modern World - Trends in Pesticides Analysis*, M. Stoytcheva, Éd. InTech, 2011. doi: 10.5772/17513.
- [26] W. Aktar, D. Sengupta, et A. Chowdhury, « Impact of pesticides use in agriculture: their benefits and hazards », *Interdiscip. Toxicol.*, vol. 2, n° 1, p. 1-12, mars 2009, doi: 10.2478/v10102-009-0001-7.
- [27] J. Busvine, « The DDT story. By Kenneth Mellanby. (Surrey: British Crop Protection Council, 1992). 113 pp. Hard cover £ 22.50, overseas £ 27.00/\$50.ISBN 0-948404-53-1 », *Bull. Entomol. Res.*, vol. 82, n° 4, p. 554-556, déc. 1992, doi: 10.1017/S0007485300042693.

- [28] R. Mandal, V. Kumar, S. Kesari, et P. Das, « Assessing the combined effects of household type and insecticide effectiveness for kala-azar vector control using indoor residual spraying: a case study from North Bihar, India », *Parasit. Vectors*, vol. 12, no 1, p. 409, déc. 2019, doi: 10.1186/s13071-019-3670-x.
- [29] R. Carson, L. Darling, L. Darling, Houghton Mifflin Company, et Mass.) Riverside Press (Cambridge, *Silent spring*. 1962.
- [30] G. Fourdinier, « L'origine des pesticides », *Medium*, juill. 04, 2017.
- [31] J. Huat , M. Aubert, L. Parrot, « La reduction des pesticides en maraîchage à Mayotte_Avril 2021.pdf ».
- [32] A. Dubois et S. Parisse, « Pesticides: évolution des ventes, des usages et de la présence dans les cours d'eau depuis 2009 », Ministère L'Environnement L'Energie Mer, vol. 4, 2017.
- [33] « Eau et milieux aquatiques - Les chiffres clés - Édition 2020 », p. 128. www.statistiques.developpement-durable.gouv.f
- [34] G. Reichert, « Transboundary groundwater law in Europe: a look at an evolving multi-level regime », *Water Int.*, vol. 36, n° 5, p. 686-691, sept. 2011, doi: 10.1080/02508060.2011.606784.
- [35] M. Hulin *et al.*, « Monitoring of pesticides in ambient air: Prioritization of substances », *Sci. Total Environ.*, vol. 753, p. 141722, janv. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.141722.
- [36] M. Cerf, L. Bail, J. M. Lusson, et B. Omon, « Contrasting intermediation practices in various advisory service networks in the case of the French Ecophyto plan », *J. Agric. Educ. Ext.*, vol. 23, n° 3, p. 231-244, mai 2017, doi: 10.1080/1389224X.2017.1320641.
- [37] M. Mbodji, A. Ly, et N. Saliou, *Revue de la Protection des Végétaux au Sénégal. 2010. Mahawa MBODJI, Abib LY, Saliou NDIAYE ; Etude menée pour le Projet PALUCP - AELP Sénégal (Ibou Sané, Coordonnateur)*. 2010. doi: 10.13140/RG.2.2.23336.83206.
- [38] 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 », *J. Chromatogr. A*, vol. 983, n° 1-2, p. 225-236, janv. 2003, doi : 10.1016/S0021-9673(02)01730-2.
- [39] P. Moustier et J. Pages, « Le péri-urbain en Afrique : une agriculture en marge ? », *Économie Rurale*, vol. 241, n° 1, p. 48-55, 1997, doi : 10.3406/ecoru.1997.4888.
- [40] A. Ba, N. Cantoreggi, J. Simos, et E. Duchemin, « Impacts sur la santé des pratiques des agriculteurs urbains à Dakar (Sénégal) », *Vertigo - Rev. Électronique En Sci. Environ.*, n° Volume 16 Numéro 1, Art. n° Volume 16 Numéro 1, avr. 2016, doi: 10.4000/vertigo.17030.
- [41] T. Zhang *et al.*, « A nationwide survey of urinary concentrations of neonicotinoid insecticides in China », *Environ. Int.*, vol. 132, p. 105114, nov. 2019, doi: 10.1016/j.envint.2019.105114.

- [42] Y. Tao *et al.*, « Characteristics of neonicotinoid imidacloprid in urine following exposure of humans to orchards in China », *Environ. Int.*, vol. 132, p. 105079, nov. 2019, doi: 10.1016/j.envint.2019.105079.
- [43] N. López-Gálvez *et al.*, « Evaluating imidacloprid exposure among grape field male workers using biological and environmental assessment tools: An exploratory study », *Int. J. Hyg. Environ. Health*, vol. 230, p. 113625, sept. 2020, doi : 10.1016/j.ijheh.2020.113625.
- [44] A. S. Fall, S. T. Fall, I. Cissé, A. N. Badiane, M. B. Diao, et C. A. Fall, « Caractéristiques de la zone des Niayes », *Cités Hort. En Sursis*, p. 1-10, 2001.
- [45] A. Diop, Y. M. Diop, S. O. Sarr, B. Ndiaye, R. Gueye, K. Thiam, F. Cazier et F. Delattre., « Pesticide Contamination of Soil and Groundwater in the Vulnerable Agricultural Zone of the Niayes (Dakar, Senegal) », *Anal. Chem. Lett.*, vol. 9, no 2, p. 168-181, mars 2019, doi: 10.1080/22297928.2019.1613928.
- [46] M. L. Ndiaye, H.-R. Pfeifer, S. Niang, Y. Dieng, M. Tonolla, et R. Peduzzi, « Impacts de l'utilisation des eaux polluées en agriculture urbaine sur la qualité de la nappe de Dakar (Sénégal) », *Vertigo - Rev. Électronique En Sci. Environ.*, n° Volume 10 numéro 2, Art. n° Volume 10 numéro 2, sept. 2010, doi : 10.4000/vertigo.9965.
- [47] OMS (Organisation Mondiale de la Santé), 1994. Directive de qualité pour l'eau de boisson : Recommandations. Ed. OMS. 202p
- [48] S. Ngom, T. Seydou, M. B. Thiam, et A. Manga, « Contamination des produits agricoles et de la nappe phréatique par les pesticides dans la zone des Niayes au Sénégal », *Synthèse Rev. Sci. Technol.*, vol. 25, p. 119-130, 2012,
- [49] I. Cissé, A. A. Tandia, S. T. Fall, et E. H. S. Diop, « Usage incontrôlé des pesticides en agriculture périurbaine : cas de la zone des Niayes au Sénégal », *Cah. Agric.*, vol. 12, n° 3, Art. n° 3, mai 2003,
- [50] C. Ahouangninou, B. E. Fayomi, et T. Martin, « Évaluation des risques sanitaires et environnementaux des pratiques phytosanitaires des producteurs maraîchers dans la commune rurale de Tori-Bossito (Sud-Bénin) », *Cah. Agric.*, vol. 20, n° 3, Art. n° 3, mai 2011, doi: 10.1684/agr.2011.0485.
- [51] Pesticides, risques et sécurité alimentaire, université Paul Sabatier-Toulouse, p. 20-26.
- [52] M. Eddleston *et al.*, « Pesticide poisoning in the developing world—a minimum pesticides list », *The Lancet*, vol. 360, n° 9340, p. 1163-1167, oct. 2002, doi: 10.1016/S0140-6736(02)11204-9.
- [53] J.-M. Bonmatin *et al.*, « Environmental fate and exposure ; neonicotinoids and fipronil », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 22, n° 1, p. 35-67, janv. 2015, doi: 10.1007/s11356-014-3332-7.
- [54] P. Jeschke, R. Nauen, M. Schindler, et A. Elbert, « Overview of the Status and Global Strategy for Neonicotinoids », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 59, n° 7, p. 2897-2908, avr. 2011, doi: 10.1021/jf101303g.

- [55] A. Elbert, M. Haas, B. Springer, W. Thielert, et R. Nauen, « Applied aspects of neonicotinoid uses in crop protection », *Pest Manag. Sci.*, vol. 64, n° 11, p. 1099-1105, nov. 2008, doi : 10.1002/ps.1616.
- [56] B. Zoumenou, M. P. Aïna, P. Agbohessi, I. Imorou Toko, et M.-L. Scippo, « Effets toxicologiques et méthodes d'analyse de la lambda-cyhalothrine et de l'acétamipride utilisés dans la protection phytosanitaire du cotonnier au Bénin », *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 9, n° 4, p. 2184, déc. 2015, doi: 10.4314/ijbcs.v9i4.38.
- [57] C. Bass, I. Denholm, M. S. Williamson, et R. Nauen, « The global status of insect resistance to neonicotinoid insecticides », *Pestic. Biochem. Physiol.*, vol. 121, p. 78-87, juin 2015, doi: 10.1016/j.pestbp.2015.04.004.
- [58] « Reasoned opinion on the modification of the existing maximum residue level (MRL) for acetamiprid in apricots and tree nuts », *EFSA J.*, vol. 11, n° 12, déc. 2013, doi: 10.2903/j.efsa.2013.3506.
- [59] S. Saha, R. Mondal, S. Mukherjee, M. Sarkar, et R. K. Kole, « Persistence of acetamiprid in paddy and soil under West Bengal agro-climatic conditions », *Environ. Monit. Assess.*, vol. 189, n° 4, p. 150, avr. 2017, doi: 10.1007/s10661-017-5871-0.
- [60] S. K. Pramanik, J. Bhattacharyya, S. Dutta, P. K. Dey, et A. Bhattacharyya, « Persistence of Acetamiprid in/on Mustard (*Brassica juncea* L.) », *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 76, n° 2, p. 356-360, févr. 2006, doi: 10.1007/s00128-006-0929-7.
- [61] M. Zaworra, H. Koehler, J. Schneider, A. Lagojda, et R. Nauen, « Pharmacokinetics of Three Neonicotinoid Insecticides upon Contact Exposure in the Western Honeybee, *Apis mellifera* », *Chem. Res. Toxic*
- [62] T. Iwasa, N. Motoyama, J. T. Ambrose, et R. M. Roe, « Mechanism for the differential toxicity of neonicotinoid insecticides in the honeybee, *Apis mellifera* », *Crop Prot.*, vol. 23, n° 5, p. 371-378, mai 2004, doi: 10.1016/j.cropro.2003.08.018.
- [63] M. Tomizawa et J. E. Casida, « selective toxicity of neonicotinoids attributable to specificity of insect and mammalian nicotinic receptors », *Annu. Rev. Entomol.*, vol. 48, no 1, p. 339-364, janv. 2003, doi: 10.1146/annurev.ento.48.091801.112731.
- [64] M. Tomizawa et J. E. Casida, « Neonicotinoid insecticide toxicology: mechanisms of selective action », *Annu. Rev. Pharmacol. Toxicol.*, vol. 45, n° 1, p. 247-268, sept. 2005, doi: 10.1146/annurev.pharmtox.45.120403.095930.
- [65] G.-Y. Liu, X.-L. Ju, et J. Cheng, « Selectivity of Imidacloprid for fruit fly versus rat nicotinic acetylcholine receptors by molecular modeling », *J. Mol. Model.*, vol. 16, n° 5, p. 993-1002, mai 2010, doi: 10.1007/s00894-009-0601-3.
- [66] J. P. van der Sluijs, N. Simon-Delso, D. Goulson, L. Maxim, J.-M. Bonmatin, et L. P. Belzunces, « Neonicotinoids, bee disorders and the sustainability of pollinator services », *Curr. Opin. Environ. Sustain.*, vol. 5, n° 3-4, p. 293-305, sept. 2013, doi : 10.1016/j.cosust.2013.05.007.

- [67] « PPDB - Pesticides Properties DataBase » Université de Hertfordshire, Royaume-Uni.
- [68] Y. Liu *et al.*, « Quantum Dots-Based Immunochromatographic Strip for Rapid and Sensitive Detection of Acetamiprid in Agricultural Products », *Front. Chem.*, vol. 7, p. 76, févr. 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00076.
- [69] R. Liang, F. Tang, J. Wang, et Y. Yue, « Photo-degradation dynamics of five neonicotinoids: Bamboo vinegar as a synergistic agent for improved functional duration », *PLOS ONE*, vol. 14, n° 10, p. e0223708, oct. 2019, doi: 10.1371/journal.pone.0223708.
- [70] C. Minero *et al.*, « On the effect of pH in aromatic photonitration upon nitrate photolysis », *Chemosphere*, vol. 66, n° 4, p. 650-656, janv. 2007, doi: 10.1016/j.chemosphere.2006.07.082.
- [71] Y.-J. Dai *et al.*, « Metabolism of the Neonicotinoid Insecticides Acetamiprid and Thiacloprid by the Yeast *Rhodotorula mucilaginosa* Strain IM-2 », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 58, n° 4, p. 2419-2425, févr. 2010, doi: 10.1021/jf903787s.
- [72] Z. Liu *et al.*, « Soil microbial degradation of neonicotinoid insecticides imidacloprid, acetamiprid, thiacloprid and imidacloprid and its effect on the persistence of bioefficacy against horsebean aphid *Aphis craccivora* Koch after soil application », *Pest Manag. Sci.*, vol. 67, n° 10, p. 1245-1252, oct. 2011, doi: 10.1002/ps.2174.
- [73] G. Wang, W. Yue, Y. Liu, F. Li, M. Xiong, et H. Zhang, « Biodegradation of the neonicotinoid insecticide Acetamiprid by bacterium *Pigmentiphaga* sp. strain AAP-1 isolated from soil », *Bioresour. Technol.*, vol. 138, p. 359-368, juin 2013, doi : 10.1016/j.biortech.2013.03.193.
- [74] N. Simon-Delso, « Worldwide Integrated Assessment of the Impact of Systemic Pesticides on Biodiversity and Ecosystems (WIA) », 2015, doi: 10.1007/s11356-014-3470-Y.
- [75] T. Chen, Y.-J. Dai, J.-F. Ding, S. Yuan, et J.-P. Ni, « N-demethylation of neonicotinoid insecticide acetamiprid by bacterium *Stenotrophomonas maltophilia* CGMCC 1.1788 », *Biodegradation*, vol. 19, n° 5, p. 651-658, sept. 2008, doi: 10.1007/s10532-007-9170-2.
- [76] J. Wang, H. Hirai, et H. Kawagishi, « Biotransformation of acetamiprid by the white-rot fungus *Phanerochaete sordida* YK-624 », *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 93, n° 2, p. 831-835, janv. 2012, doi: 10.1007/s00253-011-3435-8.
- [77] S. S. Phugare et J. P. Jadhav, « Biodegradation of Acetamiprid by Isolated Bacterial Strain *Rhodococcus* sp. BCH2 and Toxicological Analysis of Its Metabolites in Silkworm (*Bombax mori*): Acetamiprid Biodegradation by *Rhodococcus* sp. BCH2 », *CLEAN - Soil Air Water*, vol. 43, n° 2, p. 296-304, févr. 2015, doi: 10.1002/clen.201200563.
- [78] S. Gasmi, R. Rouabhi, M. KEBIECHE, et F. Menaceur, *Metabolism of Acetamiprid*. 2017. doi: 10.13140/RG.2.2.32484.27529.
- [79] G. Wang *et al.*, « Co-metabolic biodegradation of acetamiprid by *Pseudoxanthomonas* sp. AAP-7 isolated from a long-term acetamiprid-polluted soil », *Bioresour. Technol.*, vol. 150, p. 259-265, déc. 2013, doi: 10.1016/j.biortech.2013.10.008.

- [80] H. Yang *et al.*, « Biodegradation of acetamiprid by *Pigmentiphaga* sp. D-2 and the degradation pathway », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 85, p. 95-102, nov. 2013, doi: 10.1016/j.ibiod.2013.03.038.
- [81] I. Bordini, P. C. Ellsworth, S. E. Naranjo, et A. Fournier, « Novel insecticides and generalist predators support conservation biological control in cotton », *Biol. Control*, vol. 154, p. 104502, mars 2021, doi: 10.1016/j.biocontrol.2020.104502.
- [82] S. Castle, J. Palumbo, P. Merten, C. Cowden, et N. Prabhaker, « Effects of foliar and systemic insecticides on whitefly transmission and incidence of *Cucurbit yellow stunting disorder virus* », *Pest Manag. Sci.*, vol. 73, n° 7, p. 1462-1472, juill. 2017, doi: 10.1002/ps.4478.
- [83] E. Roidakis *et al.*, « Flupyradifurone effectively manages whitefly *Bemisia tabaci* MED (Hemiptera: Aleyrodidae) and tomato yellow leaf curl virus in tomato: Flupyradifurone manages whitefly and transmitted virus », *Pest Manag. Sci.*, vol. 73, n° 8, p. 1574-1584, août 2017, doi: 10.1002/ps.4577.
- [84] C. Tomlin et British Crop Protection Council, Éd., *The pesticide manual: a world compendium*, 15th ed. Alton, Hampshire: British Crop Protection Council, 2009.
- [85] « rd2015-24-fra.pdf ». Registration Decision RD2015-24, Flupyradifurone - Canada.ca
- [86] P. Jeschke *et al.*, « Flupyradifurone (Sivanto™) and its novel butenolide pharmacophore: Structural considerations☆ », *Pestic. Biochem. Physiol.*, vol. 121, p. 31-38, juin 2015, doi : 10.1016/j.pestbp.2014.10.011.
- [87] J. W. Campbell, A. R. Cabrera, C. Stanley-Stahr, et J. D. Ellis, « An Evaluation of the Honeybee (Hymenoptera: Apidae) Safety Profile of a New Systemic Insecticide, Flupyradifurone, Under Field Conditions in Florida », *J. Econ. Entomol.*, vol. 109, n° 5, p. 1967-1972, oct. 2016, doi: 10.1093/jee/tow186.
- [88] N. Fang *et al.*, « Determination of the Novel Insecticide Flupyradifurone and Its Two Metabolites in Traditional Chinese Herbal Medicines Using Modified QuEChERS and High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry », *Int. J. Anal. Chem.*, vol. 2020, p. 1-9, nov. 2020, doi: 10.1155/2020/8812797.
- [89] C. Manjon *et al.*, « Unravelling the Molecular Determinants of Bee Sensitivity to Neonicotinoid Insecticides », *Curr. Biol.*, vol. 28, n° 7, p. 1137-1143.e5, avr. 2018, doi: 10.1016/j.cub.2018.02.045.
- [90] B. Chaubey, P. Narwal, A. Khandelwal, et S. Pal, « Aqueous photo-degradation of Flupyradifurone (FPD) in presence of a natural Humic Acid (HA): A quantitative solution state NMR analysis », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 405, p. 112986, janv. 2021, doi: 10.1016/j.jphotochem.2020.112986.
- [91] R. S. Prosser *et al.*, « Sensitivity of the early-life stages of freshwater mollusks to neonicotinoid and butenolide insecticides », *Environ. Pollut.*, vol. 218, p. 428-435, nov. 2016, doi: 10.1016/j.envpol.2016.07.022.

- [92] Takahashi, N., Mikami, N., Yamada, H., & Miyamoto, J. Photodegradation of the pyrethroid insecticide fenpropathrin in water, on soil and on plant foliage. *Pesticide science*, 1985, vol. 16, no 2, p. 119-131.
- [93] B. Zhang *et al.*, « Development of a method for the determination of 9 currently used cotton pesticides by gas chromatography with electron capture detection », *Talanta*, vol. 75, n° 4, p. 1055-1060, mai 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.01.032.
- [94] A. Khan, L. Ahmad, et M. Khan, « IJAB-834-842-2012 ». 30 mars 2013. « IJAB-834-842-2012.pdf ».
- [95] M.-A. Martínez *et al.*, « Toxicologic evidence of developmental neurotoxicity of Type II pyrethroids cyfluthrin and alpha-cypermethrin in SH-SY5Y cells », *Food Chem. Toxicol.*, vol. 137, p. 111173, mars 2020, doi: 10.1016/j.fct.2020.111173.
- [96] « Hepatic and neural toxicity and tissue residue of cypermethrin in male somali sheep (berbera blackhead) », *Assiut Vet. Med. J.*, vol. 61, n° 146, p. 52-59, juill. 2015, doi: 10.21608/avmj.2015.170213.
- [97] A. Clouston, O. Edwards, et P. Umina, « An insecticide baseline study of Australian broadacre aphids », *Crop Pasture Sci.*, vol. 67, n° 2, p. 236, 2016, doi: 10.1071/CP15208.
- [98] P. A. Umina, J. Reidy-Crofts, M. Babineau, J. L. Maino, et O. R. Edwards, « Susceptibility of the bird cherry-oat aphid, *RHOPALOSIPHUM PADI* (Hemiptera: Aphididae), to four insecticides », *Austral Entomol.*, vol. 59, n° 4, p. 838-844, nov. 2020, doi: 10.1111/aen.12490.
- [99] T. D. Chermenskaya, « the study of the content of residues of “batrider” insecticide in the harvest of harvest of cherry and black currant », *J. Mech. Contin. Math. Sci.*, vol. spl10, n° 1, juin 2020, doi: 10.26782/jmcms.spl.10/2020.06.00027.
- [100] G. Yao *et al.*, « Enantioselective degradation of the chiral alpha-cypermethrin and detection of its metabolites in five plants », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, n° 2, p. 1558-1564, janv. 2019, doi: 10.1007/s11356-018-3594-6.
- [101] A. C. Affam, M. Chaudhuri, S. R. M. Kutty, et K. Muda, « Degradation of chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil pesticides in aqueous solution by FeGAC/H₂O₂ process », *Desalination Water Treat.*, vol. 57, n° 11, p. 5146-5154, mars 2016, doi: 10.1080/19443994.2014.1001441.
- [102] C. C. D. Tingle, J. A. Rother, C. F. Dewhurst, S. Lauer, et W. J. King, « Fipronil: Environmental Fate, Ecotoxicology, and Human Health Concerns », in *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, vol. 176, G. W. Ware, Éd. New York, NY: Springer New York, 2003, p. 1-66. doi: 10.1007/978-1-4899-7283-5_1.
- [103] A. S. Gunasekara, T. Truong, K. S. Goh, F. Spurlock, et R. S. Tjeerdema, « Environmental fate and toxicology of fipronil », *J. Pestic. Sci.*, vol. 32, n° 3, p. 189-199, 2007, doi: 10.1584/jpestics.R07-02.
- [104] G. P. Georghiou et R. B. Mellon, « Pesticide Resistance in Time and Space », in *Pest Resistance*

to *Pesticides*, G. P. Georghiou et T. Saito, Éd. Boston, MA: Springer US, 1983, p. 1-46. doi: 10.1007/978-1-4684-4466-7_1.

[105] I. Denholm, M. Cahill, T. J. Dennehy, et A. R. Horowitz, « Challenges with managing insecticide resistance in agricultural pests, exemplified by the whitefly *Bemisia tabaci* », *Philos. Trans. R. Soc. Lond. B. Biol. Sci.*, vol. 353, n° 1376, p. 1757-1767, oct. 1998, doi: 10.1098/rstb.1998.0328.

[106] A. Alyokhin, M. Baker, D. Mota-Sanchez, G. Dively, et E. Grafius, « Colorado Potato Beetle Resistance to Insecticides », *Am. J. Potato Res.*, vol. 85, n° 6, p. 395-413, déc. 2008, doi: 10.1007/s12230-008-9052-0.

[107] S. C. Plem, D. M. Müller, et M. C. Murguía, « Key Intermediates: A Simple and Highly Selective Synthesis for Applications in the Crop Protection », *Adv. Chem. Eng. Sci.*, vol. 05, n° 03, p. 239-261, 2015, doi: 10.4236/aces.2015.53025.

[108] D. Hainzl, L. M. Cole, et J. E. Casida, « Mechanisms for Selective Toxicity of Fipronil Insecticide and Its Sulfone Metabolite and Desulfinyl Photoproduct », *Chem. Res. Toxicol.*, vol. 11, n° 12, p. 1529-1535, déc. 1998, doi: 10.1021/tx980157t.

[109] D. Hainzl et J. E. Casida, « Fipronil insecticide: Novel photochemical desulfinylation with retention of neurotoxicity », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 93, n° 23, p. 12764-12767, nov. 1996, doi: 10.1073/pnas.93.23.12764.

[110] C. N. Connolly *et al.*, « Cell Surface Stability of γ -Aminobutyric Acid Type A Receptors », *J. Biol. Chem.*, vol. 274, n° 51, p. 36565-36572, déc. 1999, doi: 10.1074/jbc.274.51.36565.

[111] A. Aajoud, P. Ravanel, et M. Tissut, « Fipronil Metabolism and Dissipation in a Simplified Aquatic Ecosystem », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, n° 5, p. 1347-1352, févr. 2003, doi: 10.1021/jf025843j.

[112] M. M. Stevens, S. Helliwell, et G. N. Warren, « Fipronil seed treatments for the control of chironomid larvae (Diptera: Chironomidae) in aerially sown rice crops », *Field Crops Res.*, vol. 57, n° 2, p. 195-207, mai 1998, doi: 10.1016/S0378-4290(97)00146-9.

[113] U.S. EPA. EPA 737-F-96-005. Office of Pesticide Programs, Washington, D.C., pp. 1–10, 1996.

[114] J. E. Mulrooney et D. Goli, « Efficacy and Degradation of Fipronil Applied to Cotton for Control of *Anthonomus grandis grandis* (Coleoptera: Curculionidae) », *J. Econ. Entomol.*, vol. 92, n° 6, p. 1364-1368, déc. 1999, doi: 10.1093/jee/92.6.1364.

[115] K. K. Ngim et D. G. Crosby, « Abiotic processes influencing fipronil and desthiofipronil dissipation in California, USA, rice fields », *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 20, n° 5, p. 972-977, mai 2001, doi: 10.1002/etc.5620200506.

[116] M. Raveton, A. Aajoud, J. C. Willison, H. Aouadi, M. Tissut, et P. Ravanel, « Phototransformation of the Insecticide Fipronil: Identification of Novel Photoproducts and Evidence for an Alternative Pathway of Photodegradation », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n° 13, p. 4151-4157, juill. 2006, doi: 10.1021/es0523946.

- [117] A. Bobé, P. Meallier, J.-F. Cooper, et C. M. Coste, « Kinetics and Mechanisms of Abiotic Degradation of Fipronil (Hydrolysis and Photolysis) », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 46, n° 7, p. 2834-2839, juill. 1998, doi: 10.1021/jf970874d.
- [118] F. and A. O. of the U. Nations (FAO), *FAO specifications and evaluations for agricultural pesticides: chlorpyrifos*. FAO Rome, 2008.
- [119] K. A. Lewis, J. Tzilivakis, D. J. Warner, et A. Green, « An international database for pesticide risk assessments and management », *Hum. Ecol. Risk Assess. Int. J.*, vol. 22, no 4, p. 1050-1064, mai 2016, doi: 10.1080/10807039.2015.1133242.
- [120] L. M. Cole, R. A. Nicholson, et J. E. Casida, « Action of Phenylpyrazole Insecticides at the GABA-Gated Chloride Channel », *Pestic. Biochem. Physiol.*, vol. 46, n° 1, p. 47-54, mai 1993, doi: 10.1006/pest.1993.1035.
- [121] G. G. Stokes, « On the change of refrangibility of light », *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, vol. 142, p. 463-562, déc. 1852, doi: 10.1098/rstl.1852.0022.
- [122] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Springer, 2006.
- [123] E. R. de la Rie et E. R. de la Rie, « Fluorescence of Paint and Varnish Layers (Part II) », *Stud. Conserv.*, vol. 27, no 2, p. 65, mai 1982, doi : 10.2307/1505989.
- [124] H. Fisli, N. Bensouilah, N. Dhaoui, et M. Abdaoui, « Effects of solvent, pH and β -cyclodextrin on the fluorescent behaviour of lomustine », *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.*, vol. 73, n° 1-4, p. 369-376, août 2012, doi: 10.1007/s10847-011-0073-9.
- [125] A. Coly et J.-J. Aaron, « Fluorimetric analysis of pesticides: Methods, recent developments and applications », *Talanta*, vol. 46, n° 5, p. 815-843, août 1998, doi: 10.1016/S0039-9140(97)00366-4.
- [126] D. B. Barr *et al.*, « A multi-analyte method for the quantification of contemporary pesticides in human serum and plasma using high-resolution mass spectrometry », *J. Chromatogr. B*, vol. 778, n° 1-2, p. 99-111, oct. 2002, doi: 10.1016/S0378-4347(01)00444-3.
- [127] A. M. Tsatsakis, M. N. Tzatzarakis, et M. Tutudaki, « Pesticide levels in head hair samples of Cretan population as an indicator of present and past exposure », *Forensic Sci. Int.*, vol. 176, n° 1, p. 67-71, mars 2008, doi: 10.1016/j.forsciint.2007.07.017.
- [128] C. Zhang *et al.*, « Hormonal and enzymatic responses of maize seedlings to chilling stress as affected by triazoles seed treatments », *Plant Physiol. Biochem.*, vol. 148, p. 220-227, mars 2020, doi: 10.1016/j.plaphy.2020.01.017.
- [129] J. Castro, C. Sánchez-Brunete, et J. L. Tadeo, « Multiresidue analysis of insecticides in soil by gas chromatography with electron-capture detection and confirmation by gas chromatography-mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 918, n° 2, p. 371-380, mai 2001, doi: 10.1016/S0021-9673(01)00751-8.

- [130] 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 », *J. Chromatogr. A*, vol. 1026, n° 1-2, p. 239-250, févr. 2004, doi: 10.1016/j.chroma.2003.10.117.
- [131] A. Hildebrandt, S. Lacorte, et D. Barceló, « Assessment of priority pesticides, degradation products, and pesticide adjuvants in groundwaters and top soils from agricultural areas of the Ebro river basin », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 387, n° 4, p. 1459-1468, févr. 2007, doi: 10.1007/s00216-006-1015-z.
- [132] B. Albero, C. Sánchez-Brunete, et J. L. Tadeo, « Determination of Organophosphorus Pesticides in Fruit Juices by Matrix Solid-Phase Dispersion and Gas Chromatography », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 51, n° 24, p. 6915-6921, nov. 2003, doi: 10.1021/jf030414m.
- [133] Y. R. Tahboub, M. F. Zaater, et Z. A. Al-Talla, « Determination of the limits of identification and quantitation of selected organochlorine and organophosphorous pesticide residues in surface water by full-scan gas chromatography/mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1098, n° 1-2, p. 150-155, déc. 2005, doi: 10.1016/j.chroma.2005.08.064.
- [134] R. M. Toledano, J. M. Cortés, J. C. Andini, J. Villén, et A. Vázquez, « Large volume injection of water in gas chromatography–mass spectrometry using the Through Oven Transfer Adsorption Desorption interface: Application to multiresidue analysis of pesticides », *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n° 28, p. 4738-4742, juill. 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2010.05.011.
- [135] H. Berrada, M. Fernández, M. J. Ruiz, J. C. Moltó, J. Mañes, et G. Font, « Surveillance of pesticide residues in fruits from Valencia during twenty months (2004/05) », *Food Control*, vol. 21, n° 1, p. 36-44, janv. 2010, doi: 10.1016/j.foodcont.2009.03.011.
- [136] E. M. Kristenson, E. G. J. Haverkate, C. J. Slooten, L. Ramos, R. J. J. Vreuls, et U. A. T. Brinkman, « Miniaturized automated matrix solid-phase dispersion extraction of pesticides in fruit followed by gas chromatographic–mass spectrometric analysis », *J. Chromatogr. A*, vol. 917, n° 1-2, p. 277-286, mai 2001, doi: 10.1016/S0021-9673(01)00677-X.
- [137] K. Mastovska, J. Hajslova, et S. Lehotay, « Ruggedness and other performance characteristics of low-pressure gas chromatography–mass spectrometry for the fast analysis of multiple pesticide residues in food crops☆ », *J. Chromatogr. A*, vol. 1054, n° 1-2, p. 335-349, oct. 2004, doi: 10.1016/S0021-9673(04)01412-8.
- [138] A. R. Fontana, A. B. Camargo, et J. C. Altamirano, « Coacervative microextraction ultrasound-assisted back-extraction technique for determination of organophosphates pesticides in honey samples by gas chromatography–mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n° 41, p. 6334-6341, oct. 2010, doi: 10.1016/j.chroma.2010.08.021.
- [139] K. Sasamoto, N. Ochiai, et H. Kanda, « Dual low thermal mass gas chromatography–mass spectrometry for fast dual-column separation of pesticides in complex sample », *Talanta*, vol. 72, n° 5, p. 1637-1643, juill. 2007, doi: 10.1016/j.talanta.2007.03.020.
- [140] A. A. Aly et T. Górecki, « Green Chromatography and Related Techniques », in *Green*

Analytical Chemistry, J. Płotka-Wasyłka et J. Namieśnik, Éd. Singapore: Springer Singapore, 2019, p. 241-298. doi: 10.1007/978-981-13-9105-7_9.

[141] R. Uddin, S. Iqbal, M. F. Khan, Z. Parveen, M. Ahmed, et M. Abbas, « Determination of Pesticide Residues in Rice Grain by Solvent Extraction, Column Cleanup, and Gas Chromatography-Electron Capture Detection », *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 86, n° 1, p. 83-89, janv. 2011, doi: 10.1007/s00128-010-0178-7.

[142] L. Alder, K. Greulich, G. Kempe, et B. Vieth, « Residue analysis of 500 high priority pesticides: Better by GC-MS or LC-MS/MS? », *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 25, n° 6, p. 838-865, nov. 2006, doi: 10.1002/mas.20091.

[143] D. Sharma, A. Nagpal, Y. B. Pakade, et J. K. Katnoria, « Analytical methods for estimation of organophosphorus pesticide residues in fruits and vegetables: A review », *Talanta*, vol. 82, n° 4, p. 1077-1089, sept. 2010, doi: 10.1016/j.talanta.2010.06.043.

[144] W. Xie, C. Han, Y. Qian, H. Ding, X. Chen, et J. Xi, « Determination of neonicotinoid pesticides residues in agricultural samples by solid-phase extraction combined with liquid chromatography-tandem mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n° 28, p. 4426-4433, juill. 2011, doi: 10.1016/j.chroma.2011.05.026.

[145] M. A. Farajzadeh et L. Khoshmaram, « Air-assisted liquid-liquid microextraction-gas chromatography-flame ionisation detection: A fast and simple method for the assessment of triazole pesticides residues in surface water, cucumber, tomato and grape juices samples », *Food Chem.*, vol. 141, n° 3, p. 1881-1887, déc. 2013, doi: 10.1016/j.foodchem.2013.05.088.

[146] W. Jiao *et al.*, « Optimized combination of dilution and refined QuEChERS to overcome matrix effects of six types of tea for determination eight neonicotinoid insecticides by ultra performance liquid chromatography-electrospray tandem mass spectrometry », *Food Chem.*, vol. 210, p. 26-34, nov. 2016, doi: 10.1016/j.foodchem.2016.04.097.

[147] X. Li *et al.*, « Simultaneous determination of neonicotinoids and fipronil and its metabolites in environmental water from coastal bay using disk-based solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry », *Chemosphere*, vol. 234, p. 224-231, nov. 2019, doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.05.243.

[148] Q. Zhang *et al.*, « Simultaneous determination of nine neonicotinoids in human urine using isotope-dilution ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry », *Environ. Pollut.*, vol. 240, p. 647-652, sept. 2018, doi: 10.1016/j.envpol.2018.04.144.

[149] M. Chen, L. Tao, E. M. Collins, C. Austin, et C. Lu, « Simultaneous determination of multiple phthalate metabolites and bisphenol-A in human urine by liquid chromatography-tandem mass spectrometry », *J. Chromatogr. B*, vol. 904, p. 73-80, sept. 2012, doi: 10.1016/j.jchromb.2012.07.022.

[150] J. Moros, S. Armenta, S. Garrigues, et M. Delaguardia, « Comparison of two vibrational procedures for the direct determination of mancozeb in agrochemicals », *Talanta*, vol. 72, n° 1, p. 72-79, avr. 2007, doi: 10.1016/j.talanta.2006.09.027.

- [151] V. Guzsány, J. Csanádi, et F. Gaál, « NMR Study of the Influence of pH on the Persistence of Some Neonicotinoids in Water », *Acta Chim Slov*, p. 6, 2006.
- [152] S. Armenta, S. Garrigues, et M. de la Guardia, « Recent developments in flow-analysis vibrational spectroscopy », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 26, n° 8, p. 775-787, sept. 2007, doi: 10.1016/j.trac.2007.06.003.
- [153] E. Watanabe, S. Miyake, et Y. Yogo, « Review of Enzyme-Linked Immunosorbent Assays (ELISAs) for Analyses of Neonicotinoid Insecticides in Agro-environments », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 61, n° 51, p. 12459-12472, déc. 2013, doi: 10.1021/jf403801h.
- [154] E. Watanabe, T. Yamasaki, Y. Hirakawa, A. Harada, S. Iwasa, et S. Miyake, « Organic solvent-free immunoassay for quantitative detection of neonicotinoid acetamiprid residues in agricultural products », *Anal. Methods*, vol. 10, n° 26, p. 3162-3169, 2018, doi: 10.1039/C8AY01061G.
- [155] X. Hua, L. Wang, G. Li, Q. Fang, M. Wang, et F. Liu, « Multi-analyte enzyme-linked immunosorbent assay for organophosphorus pesticides and neonicotinoid insecticides using a bispecific monoclonal antibody », *Anal. Methods*, vol. 5, n° 6, p. 1556, 2013, doi: 10.1039/c3ay26398c.
- [156] E. Watanabe, S. Miyake, K. Baba, H. Eun, et S. Endo, « Immunoassay for acetamiprid detection: application to residue analysis and comparison with liquid chromatography », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 386, n° 5, p. 1441-1448, oct. 2006, doi: 10.1007/s00216-006-0683-z.
- [157] Q. Xu, S. Du, G. Jin, H. Li, et X. Y. Hu, « Determination of acetamiprid by a colorimetric method based on the aggregation of gold nanoparticles », *Microchim. Acta*, vol. 173, n° 3-4, p. 323-329, juin 2011, doi: 10.1007/s00604-011-0562-y.
- [158] P. A. Diaw *et al.*, « Photochemically-Induced Fluorescence Properties of Two Benzoyl- and Phenylurea Pesticides and Determination in Natural Waters », *J. Fluoresc.*, vol. 24, n° 4, p. 1319-1330, juill. 2014, doi: 10.1007/s10895-014-1418-8.
- [159] O. M. A. Mbaye *et al.*, « Photo-induced fluorescence properties of the propanil herbicide and analytical usefulness », *Microchem. J.*, vol. 110, p. 579-586, sept. 2013, doi: 10.1016/j.microc.2013.06.010.
- [160] A. Coly et J.-J. Aaron, « Photochemical-spectrofluorimetric method for the determination of several aromatic insecticides », *The Analyst*, vol. 119, n° 6, p. 1205-1209, 1994, doi: 10.1039/AN9941901205.
- [161] M. Mbaye, M. D. Gaye Seye, J. J. Aaron, A. Coly, et A. Tine, « Application of flow injection analysis photo-induced fluorescence (FIA-PIF) for the determination of α -cypermethrin pesticide residues in natural waters », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 400, n° 2, p. 403-410, avr. 2011, doi: 10.1007/s00216-010-4444-7.

- [162] J. L. Martínez Vidal, M. D. Gil García, M. Martínez Galera, et T. Lopez Lopez, « determination of acetamiprid by hplc-fluorescence with post-column photoderivatization and hplc-mass selective detection », *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, vol. 25, n° 17, p. 2695-2707, sept. 2002, doi: 10.1081/JLC-120014386.
- [163] J.-P. Bakhoun *et al.*, « Ultraviolet Photo-Induced Fluorescence Followed by Laser Excitation (UV-PIF-LE) for the Determination of Pesticides in Natural Waters », *Anal. Lett.*, vol. 52, n° 17, p. 2782-2793, nov. 2019, doi: 10.1080/00032719.2019.1604724.
- [164] J.-P. Bakhoun *et al.*, « Development of an on-site early warning water quality monitoring system for pesticide detection by absorption and photo-induced fluorescence », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, août 2020, doi: 10.1007/s11356-020-10406-x.
- [165] A. Bautista, J.-J. Aaron, M. C. Mahedero, et A. Muñoz de la Peña, « Usefulness of micellar media for the quantitative analysis of phenylurea herbicides in water by photochemically induced fluorescence », *Analisis*, vol. 27, n° 10, p. 857-863, déc. 1999, doi: 10.1051/analisis:1999154.
- [166] M. Mbaye, M. D. Gaye Seye, A. Coly, A. Tine, et J.-J. Aaron, « Usefulness of cyclodextrin media for the determination of α -cypermethrin by photochemically induced fluorescence: analytical applications to natural waters », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 394, n° 4, p. 1089-1098, juin 2009, doi: 10.1007/s00216-009-2611-5.
- [167] G.-H. Chen, J. Sun, Y.-J. Dai, et M. Dong, « Determination of nicotinyl pesticide residues in vegetables by micellar electrokinetic capillary chromatography with quantum dot indirect laser-induced fluorescence: CE and CEC », *ELECTROPHORESIS*, vol. 33, n° 14, p. 2192-2196, juill. 2012, doi : 10.1002/elps.201200043.

CHAPITRE II
MATERIELS ET METHODES UTILISES
POUR LA QUANTIFICATION DES
PESTICIDES ETUDIES

II-1. INTRODUCTION

La réalisation de ce travail a nécessité un bon nombre d'équipements de laboratoire mais également une certaine logistique qui nous a permis de bien cerner la zone d'étude.

Dans ce chapitre, nous présenterons la zone d'étude avec ses caractéristiques et particularités qui ont motivé notre choix d'une part, et d'autre part, nous décrirons l'ensemble des méthodes utilisées pour les différentes analyses.

II-2. PRESENTATION DE LA ZONE D'ETUDE

La zone des Niayes aussi communément appelée littoral nord s'étend sur la partie nord occidentale du Sénégal [1]. Cette bande de terre très étroite prend en écharpe quatre régions administratives : Dakar, Thiès, Louga et Saint-Louis. Elle s'étire sur une longueur de 180 km, et une largeur variant de 5 à 30 km à l'intérieur des terres [2] avec une superficie d'environ 2750 km² (Fig II.1), regroupant des localités à vocation généralement agricole telles que: Mboro, Mbeubeuss, Sangalkam, Cayar, Darou Khoudoss, Gandon, Leona , etc.

Vue sa position géographique et ses nombreux atouts comme ses conditions écologiques particulières, cette zone est devenue un pôle d'attraction pour l'industrie et l'agriculture. Au delà, la nature a doté cette zone d'une nappe phréatique peu profonde la positionnant comme principale zone maraichère du pays avec un taux d'exploitation agricole de ses terres arables de 65% [1]. Cependant, son potentiel agricole a été sérieusement impacté par la dégradation de ses terres nées des aléas climatiques remontant de la sécheresse des années 1970.

En plus de cela, s'ajoute l'action anthropique accentuant progressivement ce problème par une mauvaise pratique agricole, une expansion démographique couplée à une forte urbanisation. On note également des contraintes relatives au statut foncier avec une réduction progressive de sa superficie en raison de l'extension de la zone bâtie et celles liées au manque de formation et d'informations des agriculteurs. A cela s'ajoute toujours des contraintes relatives aux caractéristiques pédologiques des sites et de la qualité des eaux d'irrigation. Certaines études antérieures ont démontré une corrélation entre la pollution des nappes phréatiques et l'occupation des terres [3- 5]. Certains auteurs défendent la mise en cause de la pratique intensive de l'agriculture [6, 7]. Tandia et al, parlent d'un défaut d'assainissement dans les zones urbanisées comme Mbeubeuss [8]. Tous ces problèmes contribueront fortement à la pollution de la nappe phréatique des Niayes.

Pour cette présente étude, nous nous intéressons principalement au site localisé aux environs de la décharge de **Mbeubeuss** et celui hébergeant les parcelles maraichères de **Mboro**.

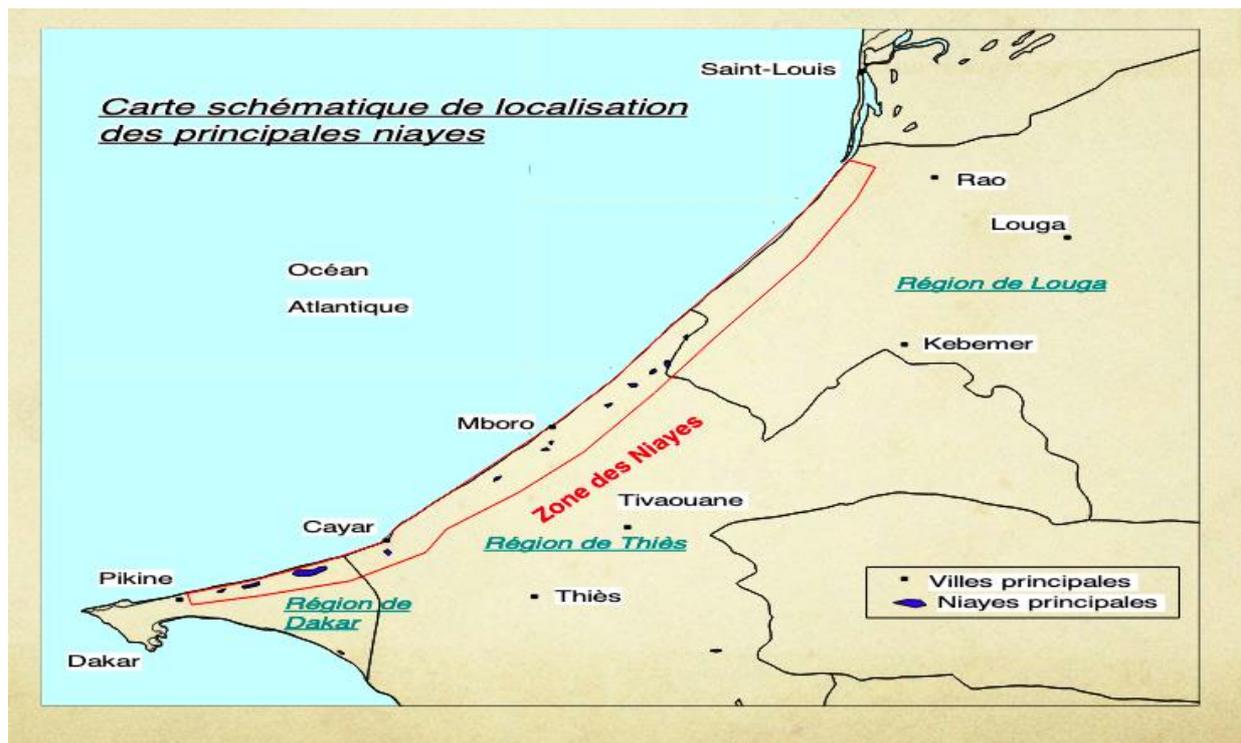


Figure II- 1 : Localisation de la zone des Niayes [9].

II-2.3. Cadre géologique

L'hydrogéologie de la zone est caractérisée par la vulnérabilité de la nappe phréatique qui est localisée à de très faibles profondeurs (elle affleure pendant la saison des pluies et atteint 5 à 10 m pendant la pleine saison sèche) [9].

Les Niayes sont des dépressions inter-dunes dans lesquelles la nappe phréatique des sables quaternaires est exposée ou sous-affectée [10].

La géologie de l'aquifère constituée essentiellement par des sables favorisant un transfert rapide des polluants d'une part, et l'exploitation anarchique de cette décharge, la diversité des déchets stockés (matières de vidange des voitures, ordures des hôpitaux et des laboratoires des universités, les ordures ménagères, etc.) d'autre part, pourraient constituer une source potentielle de pollution de la nappe phréatique par lessivage des déchets stockés sous l'action des eaux de pluie [11].

II-2.4. Conditions climatiques

Le climat de la zone est de type sahélien caractérisé par une longue saison sèche d'octobre à juin, et une courte saison pluvieuse durant trois mois. Les précipitations annuelles sont peu

abondantes variant de 500 mm (Dakar) au sud à 300 mm dans le nord (Saint-Louis). La saison sèche (dure neuf mois) reçoit quelques précipitations entre décembre et février ("Heug" en wolof) qui sont la conséquence d'intrusion d'air polaire issu des régions tempérées [12].

Cette pluviométrie aussi faible, joue un rôle non négligeable sur le plan agronomique, et sur la régénération de la végétation et la floraison des arbres fruitiers [13].

Sa proximité avec l'océan fait qu'elle est gâtée par la nature avec des températures moyennes annuelles oscillant entre 23,7 °C et 25 °C. La présence du vent harmattan provoque l'élévation de la température à un maximum de 31 °C en mai et juin [14].

II-2.5. Sols et espaces de production agricole

On distingue ainsi six types de sols : les sols minéraux bruts d'apport qui caractérisent les dunes vives dans lesquelles l'évolution des sols y est pratiquement nulle. Les sols ferrugineux tropicaux peu lessivés qui caractérisent les dunes rouges et occupant de 70 % de la région des Niayes ; les sols brun-rouges iso-humiques que l'on rencontre dans la partie nord-ouest de Louga et sud-ouest de Saint-Louis [1]. Les vertisols rencontrés dans les dépressions à argile gonflante localisées dans la zone de Sébikhotane (plateau de Bargny), sur l'axe Somone et le lac Tanma. Les sols halomorphes caractérisés par leur salinité et/ou alcalinité, situés aux environs des lagunes côtières barrées par les cordons dunaires et les sols hydromorphes des dépressions très favorables au développement du maraîchage.

Cette région est marquée par la présence d'une galerie forestière d'arbres tels que (*Azadirachta indica*, *Adansonia digitata*), des plantes halophytes (*Tamarindus indica*), des arbustes (*Zizyphus mauritana*) et des graminées (*Eragrostis*, *Salsola*, *Datura*). Il faut aussi noter que sa végétation, son climat et la profondeur de sa nappe phréatique lui confèrent un fort taux d'humidité relative qui peut atteindre 90 % à partir du mois d'avril [15].

Classés comme lixisol par la FAO en 1998, les sols sont de type ferrugineux tropical lessivé. Ils sont à texture dominante sablonneuse variant des types Dior, Deck Dior à Deck avec un degré dégressif de lessivage des argiles et une teneur en matières organiques et minérales généralement faible [16].

II-3. CARACTERISTIQUES DE LA NAPPE PHREATIQUE DE LA ZONE

II-3.1. Profondeur de la nappe

Cette zone est connue pour les différents avantages que lui a donnés la nature. Entre autres, la profondeur de sa nappe phréatique par rapport au sol dans les deux sites varie respectivement

de 4 à 11 m au niveau des puits et à moins de 2 m pour les "Céanes". Ces résultats confèrent à la nappe un caractère peu profond qui pourrait faciliter les transferts des polluants.

II-3.2. Qualité chimique des eaux

Les mesures des paramètres physico-chimiques telles que la conductivité électrique (CE), le pH et la concentration en nitrates ont été réalisées pour les deux sites choisis. Les paramètres tels que le pH et la conductivité électrique (CE, $\mu\text{S}/\text{cm}$) ont été mesurés in situ à l'aide d'un pH-mètre et d'un Conductimètre.

Nous pouvons remarquer, que dans la zone de Mboro, les valeurs de CE variaient entre 266 et 3150 $\mu\text{S}/\text{cm}$, les valeurs de pH comprises entre 3,37 et 8,14 et les teneurs en nitrates (NO_3^-) de 3,36 à 44,22 mg L^{-1} .

Nous avons comparé les valeurs CE ($\mu\text{S}/\text{cm}$) des eaux de puits et de "Céanes" qui sont suivis dans les parcelles du site de Mboro. Pour les différents points d'eau étudiés, les résultats montrent que les "Céanes" (flacs d'eaux) étaient plus minéralisés que les puits, soit 67 % contre 33 %.

L'étude hydro-chimique de la zone de Mboro révèle que pour tous les paramètres étudiés (CE, pH et NO_3^-), les eaux des "Céanes" avaient des pourcentages de minéralisation et de pollution plus élevés que celles des puits. Cela pourrait être expliqué par leurs faibles profondeurs, la présence d'herbacées et d'algues faciliterait le transfert de contaminants à partir des parcelles sous culture par les eaux de ruissellement.

Pour le site de Mbeubeuss, les valeurs de CE variaient entre 1380 et 5240 $\mu\text{S}/\text{cm}$, celles du pH de 2,9 à 7,24, tandis que les teneurs en nitrates (NO_3^-) variaient de 0,16 à 271,25 mg L^{-1} . L'interprétation des paramètres physicochimiques de ces points d'eau analysés aux environs de la décharge de Mbeubeuss montre une minéralisation prédominante pour les eaux de céanes (75%) contre 25 % pour les eaux de puits par comparaison des valeurs de CE. En ce qui concerne les pH, les résultats des analyses indiquent suivant les points d'eau des parcelles testées, une légère différence entre les valeurs mesurées. Pour les nitrates, les eaux des puits sont plus polluées que les eaux de "Céanes" soient 75 % contre 25%. Ces résultats expliquent que le transfert des nitrates se fait par infiltration dans les eaux, compte-tenu de leur localisation dans l'emprise du lac Mbeubeuss.

II-4. ETUDE DE TERRAIN ET ECHANTILLONNAGE

Pour une meilleure compréhension de la problématique et de la détérioration de la qualité de l'eau dans la zone des Niayes, en rapport avec la nature et l'occupation des sols, une campagne de prospection des deux sites a été réalisée. Ainsi, des questionnaires ont été proposés aux producteurs portant essentiellement sur la gestion des parcelles et les types d'amendements utilisés. Certaines questions ont permis d'évaluer leur perception de l'utilisation des engrais et son impact sur les ressources en eau.

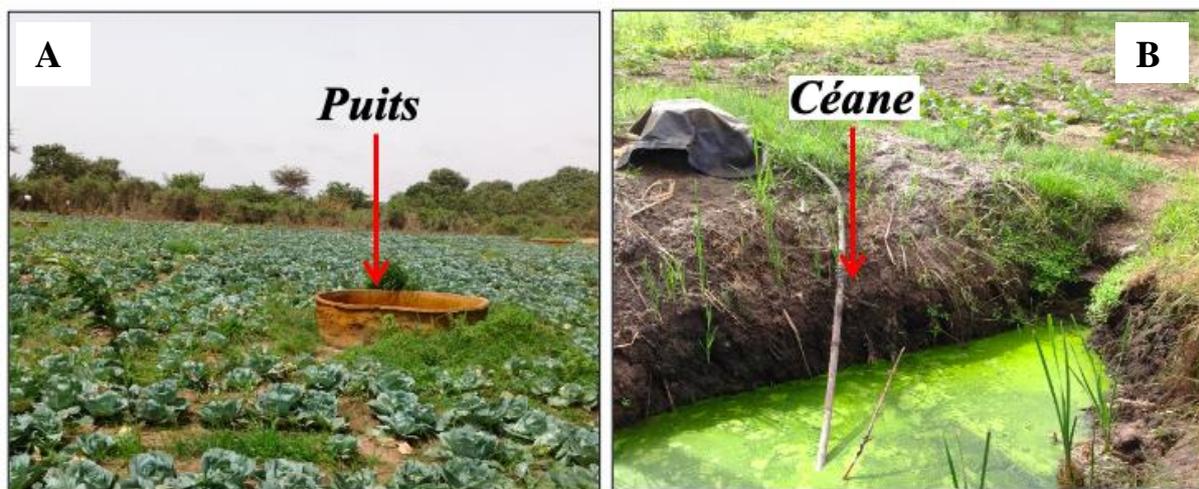


Figure II- 2 : Les photographies des jardins avec les sources d'arrosage que sont les puits et les "Céanes".

Dans la zone, la visite de terrain a permis de prendre contact avec les producteurs et de choisir des points d'eaux (puits et céanes) (Fig.II-2) en fonction de leur proximité avec les parcelles. Pour le cas de Mbeubeuss, les points d'eau ont été choisis plus précisément à Malika, en amont et en aval de la décharge en fonction de la topographie et de l'occupation.

Dans chaque parcelle, les points d'échantillonnage étant bien définis et géolocalisés (Fig II-3 et II-4), des échantillons d'eau sont prélevés dans des flacons de 500 mL au niveau d'un puits et d'une "Céane" et bien conservés à l'abri de la lumière. Toutes les informations concernant l'environnement du point d'eau ont été relevées pour mieux comprendre les dynamiques des polluants et l'influence probable de l'environnement immédiat.

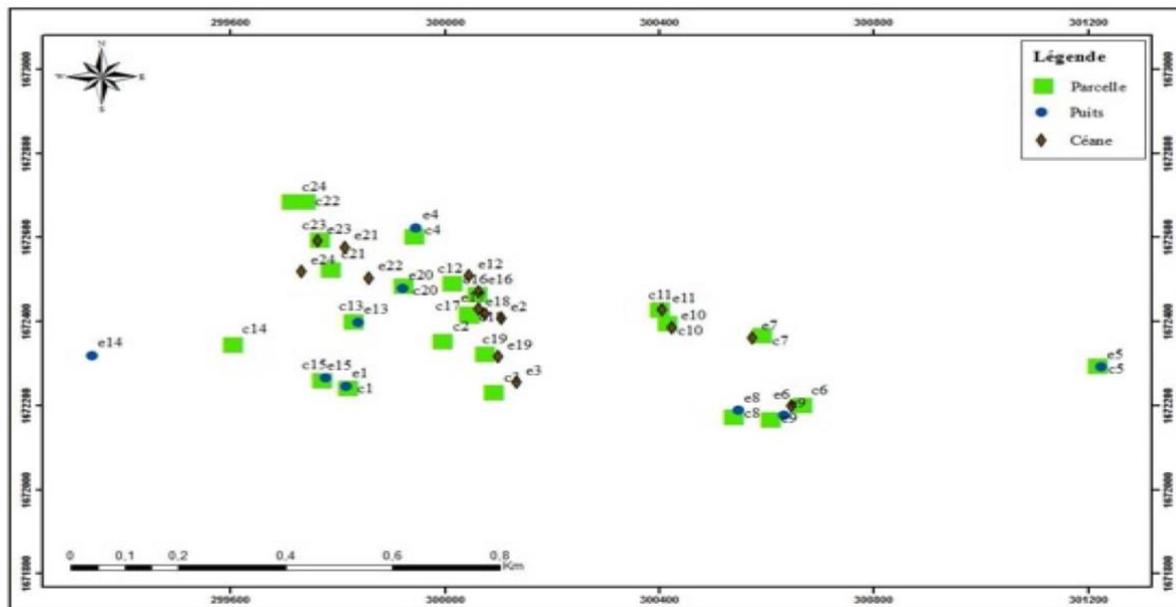


Figure II- 3 : La localisation des points de prélèvement du site de Mboro.

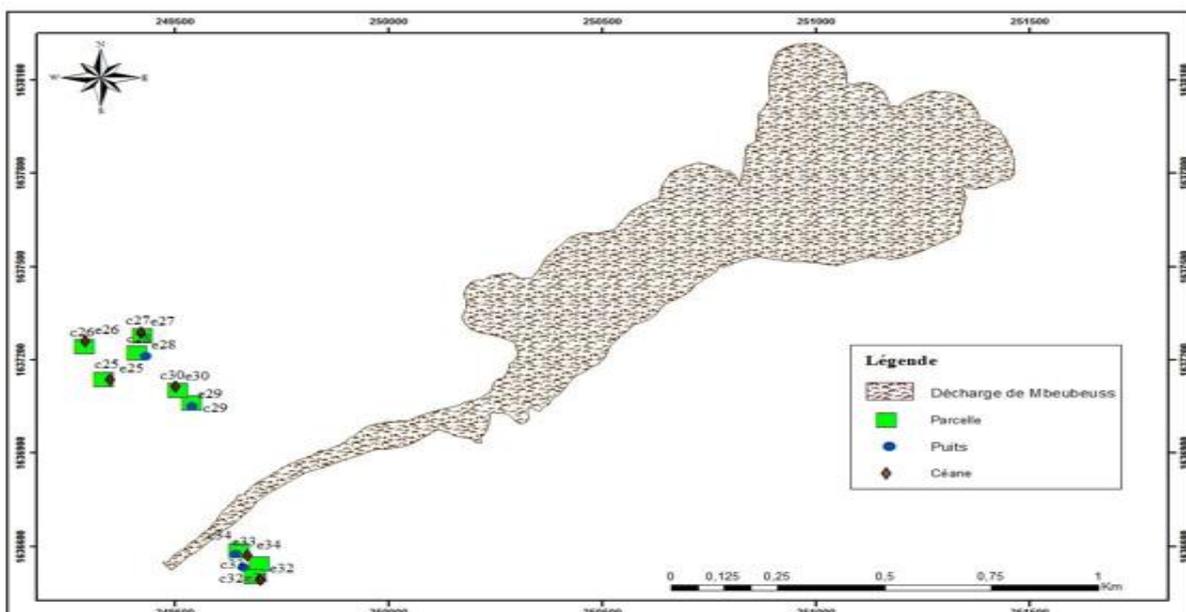


Figure II- 4 : La localisation des points de prélèvement du site de Mbeubeuss.

II-5. MATERIEL POUR LA PIF CLASSIQUE

II-5.1. Produits chimiques

Pour cette étude, un certain nombre de produits chimiques et solvants organiques de qualités spectroscopiques ont été utilisés (tableau II-1). Les pesticides d'étude que sont l'acétamipride, le flupyradifurone et l'alpha-cyperméthrine (alpha : position du carbone), nous proviennent de chez Sigma Aldrich. En outre d'autres pesticides tels que le fipronil, le Pendilméthaline,

l'Isoproturon et le Monolinuron et provenant de chez Sigma Aldrich ont été également utilisés pour l'étude des interférences. Des solutions d'acides et de bases pour ajuster et contrôler le pH ont été préparées à partir d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH). L'eau déminéralisée a été obtenue avec un système de purification d'eau Milli-Q.

Tableau II- 1 : Les différents produits chimiques utilisés dans cette étude.

Composés	Formules	Pureté (%)	Provenance
Acétamipride	$C_{10}H_{11}ClN_4$	Réactifs chimiques	
Alpha-Cyperméthrine	$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$		
Flupyradifurone	$C_{12}H_{11}ClF_2N_2O_2$		
Fipronil	$C_{12}H_4Cl_2F_6N_4OS$		
Chlorure de sodium	NaCl	99%	Sigma-Aldrich
Chlorure de calcium	$CaCl_2$	99%	Sigma-Aldrich
Nitrate de potassium	KNO_3		
Sel de Mohr sulfate de fer d'ammonium	$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2 \cdot 6H_2O$		
Acide/Base			
Acide chlorhydrique	HCl		
Hydroxyde de sodium	NaOH		
Solvants			
Eau	H_2O	100%	
Méthanol	CH_3OH	99%	
Diméthylsulfoxyde	$CH_3SO CH_3$	99%	

II-5.2. Procédure expérimentale

Les solutions mères de concentration de 10^{-3} M de pesticides ont été préparées en dissolvant la quantité exacte du composé correspondant dans du méthanol. Les concentrations respectives en $\mu g mL^{-1}$ étaient 484 pour l'ACP, 360 pour le FPD 696 pour la CYP. Les solutions ont été

mises dans des bouteilles ambrées conservées à 4°C dans un réfrigérateur. Les solutions filles ($2 \mu\text{g mL}^{-1}$) de travail ont été obtenues par dilution à l'aide de micropipettes soit dans le méthanol, soit dans le mélange méthanol-eau (50/50, v/v) à pH 6 pour la cyperméthrine ou préparées dans une solution aqueuse à pH 8 ou à pH 9 dans le cas l'ACP et le FPD respectivement.

Pour l'étude des effets du pH, des solutions d'acide chlorhydrique (HCl) et d'hydroxyde de sodium (NaOH) de concentration 1 N ont été utilisées.

II-5.3. Instrumentation

☞ Préparation des solutions

Les solutions mères ont été préparées par dissolution, dans les solvants choisis, de masses pesées à l'aide d'une balance de précision 10^{-4} g près. Les solutions filles ont été obtenues par dilution des solutions mères dans des fioles jaugées et en utilisant des micropipettes (de 10, 20, 200 et 1000 μL) pour le prélèvement de petits volumes.

☞ Mesure PIF classique

Une cuve parallélépipédique de 3,5 mL en quartz est utilisée pour l'analyse des échantillons au spectrofluorimètre (modèle Cary Eclipse VARIAN) couplée à un micro-ordinateur équipé du logiciel Cary Scan avec une gamme de longueurs d'onde allant de 200 à 900 nm qui permet d'enregistrer les spectres d'excitation et d'émission ainsi que les matrices d'excitation-émission (Fig.II-5). Les photoproduits PIF ont été obtenus par irradiation des solutions de pesticides grâce à une lampe au mercure.

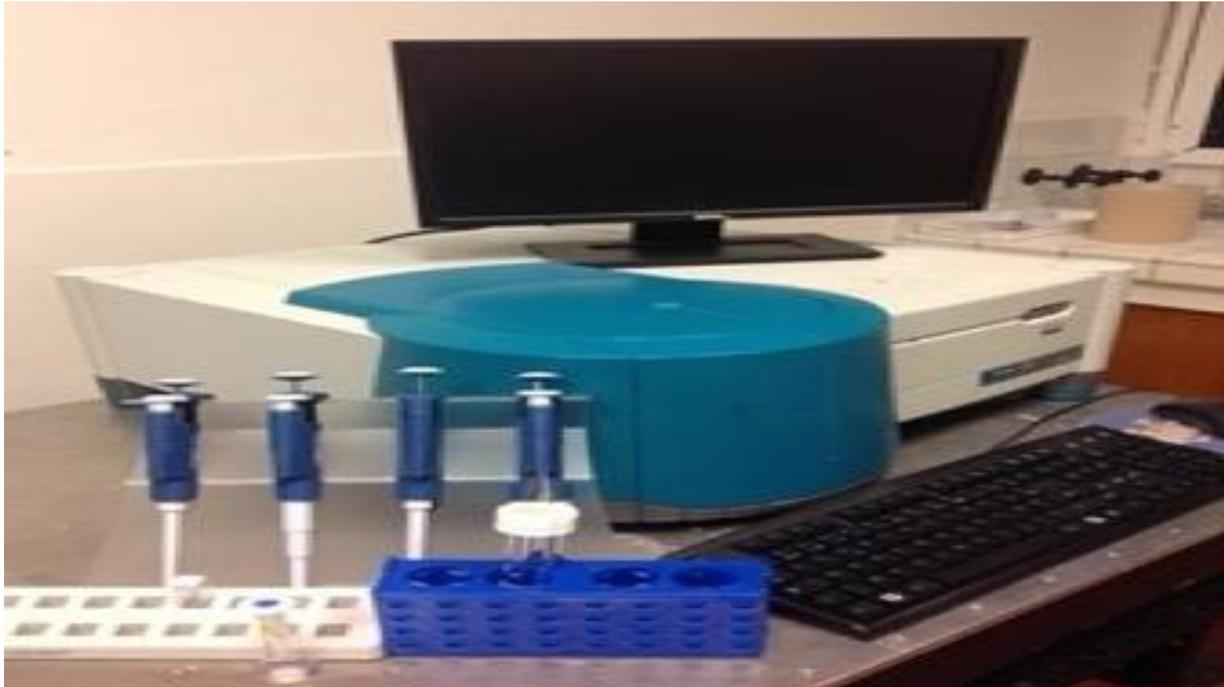


Figure II- 5 : L'appareil du spectrofluorimètre (Cary Eclipse VARIAN).

II-5.4. Comparaison des dispositifs d'irradiation (lampes au mercure et germicide)

Étant donné que certains composés ne sont pas naturellement fluorescents, pour les transformer en produit(s) fluorescent(s), on a fait recours à de l'irradiation avec une lampe au mercure [17],[18]. Les spectres de fluorescence classique sont obtenus à l'aide d'un spectrofluorimètre équipé d'une lampe arc-xénon pulsée à 80 Hz comme source d'excitation. Pour toutes nos analyses et méthodes utilisées, nos solutions de travail ont été irradiées au préalable avec cette lampe excepté le flupyradifurone analysé avec la lampe au néon UV-C.

II-5.4.1. Système d'irradiation avec la lampe au mercure

La chambre d'irradiation est un cylindre en PVC d'un diamètre de 16 cm et d'une hauteur de 24 cm (Fig.II-6). Pour l'irradiation au mercure, la lampe de 90 W (sans son verre de protection) est disposée au centre de la chambre. La partie supérieure de la chambre est fermée par un cercle en PVC avec 6 trous permettant de placer les tubes de quartz à 5 cm de distance. Le mercure (Hg, CAS [7439-97-6]) étant très dense, très mobile, modérément volatil, de couleur argenté et ne dégageant pas d'odeur présente beaucoup d'inconvénients.

Tout d'abord, il faudra retirer le verre de protection placé autour de la lampe pour laisser les rayons UV pénétrés.

Ajoutant à ceci que ces lampes à mercure nécessitent une alimentation électrique à haute tension et peuvent accidentellement provoquer des chocs électriques et la libération de vapeurs de mercure, pouvant être inhalé il est donc dangereux de l'utiliser.

D'autre part, ce type de lampe nécessite un transformateur d'alimentation pour obtenir une haute tension de 380 V, et un ballast pour l'allumage ; tout ceci entraîne des coûts supplémentaires. Tous ces inconvénients font que nous avons jugé nécessaire de trouver une autre source d'irradiation présentant moins de dangers. Pour ce faire, nous avons fait recours à la lampe germicide UV-C.

II-5.4.2. Système d'irradiation avec les lampes germicides

Pour l'irradiation UV-C, trois lampes germicides de 15 W produisant des UV-C pour la production de PIF sont montées en triangle dans la chambre. On rajoute à ce dispositif un serpentin en téflon (Fig.II-7) laissant passer suffisamment d'UV-C pour former les PIF en flux de manière plus efficace que l'utilisation des tubes.

Entre autres de leurs fonctions de traitement et de désinfectant des microbes, on peut les affilier à d'autres avantages ainsi décrits :

- leur coût est faible ;
- elles utilisent une alimentation électrique standard (220 ou 110 V), ce qui réduit le risque de chocs électriques ;
- elles contiennent une quantité réduite de mercure, ce qui réduit le risque d'inhalation accidentelle de vapeur de mercure ;
- elles présentent un rayonnement plus élevé que les lampes à mercure ;
- elles présentent une plus grande radiance à 254 nm et nous ont permis d'obtenir une quantité bien plus importante de composés photo-induits en un temps plus court (voir les résultats dans chapitre PIF) [19].

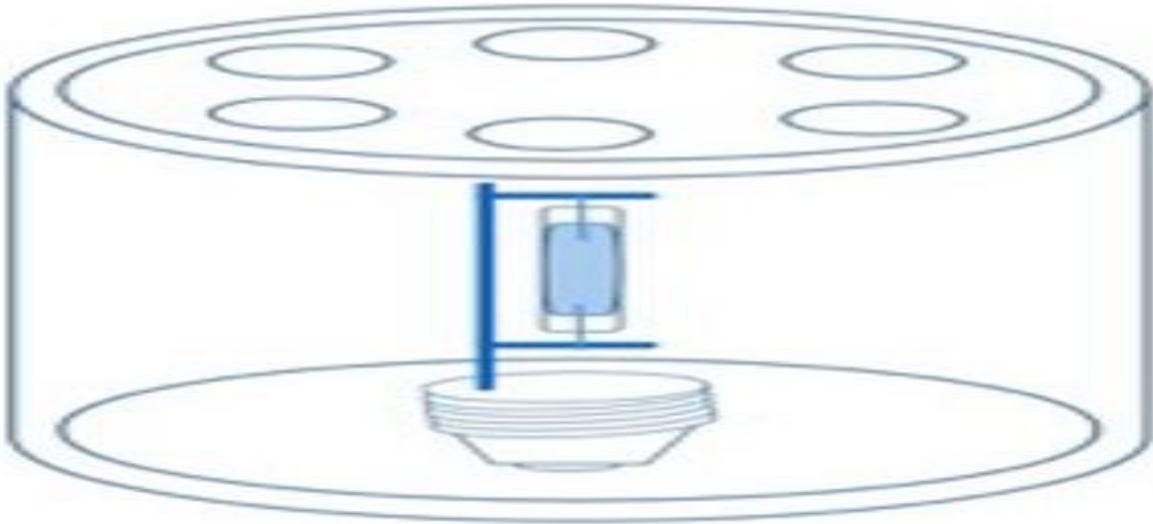


Figure II- 6 : Le schéma descriptif des Systèmes d'irradiation de la lampe au mercure.

A premier vue, cette figure montre une différence entre les deux dispositifs des lampes.

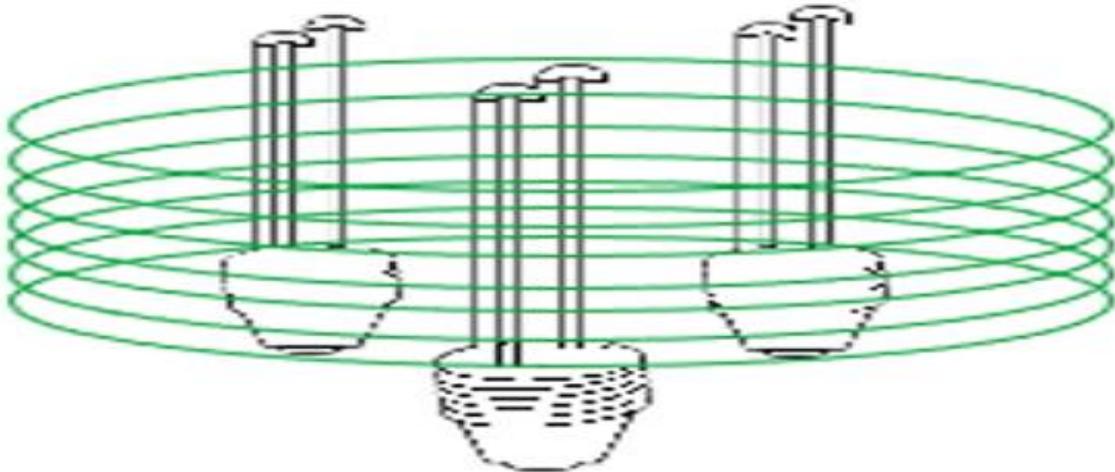


Figure II- 7 : Le dispositif d'irradiation avec les lampes germicides UV-C.

II-6. MATERIEL POUR LES SYSTEMES AUTOMATIQUE EN LIGNE : AUTOPIF

La méthode AUTOPIF permet de suivre en ligne la contamination des eaux naturelles. Dans cette étude, nous utiliserons deux lampes avec deux dispositifs différents, notamment en tube et en ligne (serpentin). Le système de surveillance fait intervenir plusieurs composantes dont une pompe péristaltique permettant de faire passer les échantillons vers un photo-réacteur à

quartz cylindrique, une lampe d'irradiation ou germicides UV-C, des fibres optiques transmetteur de lumière, des diodes excitatrices à différentes longueurs d'onde et des détecteurs (un spectro et une caméra).

II-6.1. Description de la pompe péristaltique (Minipuls)

La pompe péristaltique Minipuls de Gilson est spécifiquement conçue pour les besoins de manipulation au laboratoire (Fig.II-8). Elle est dotée d'une tête permettant de délivrer à des débits convenables l'échantillon.

Il combine un contrôle de vitesse par microprocesseur avec un moteur. A la tête des tuyaux, des dimensions spécifiques sont insérées afin de permettre d'aspirer ou de pomper la solution.

Tous ces réglages se font à l'aide d'un clavier avec des fonctions de démarrage et d'arrêt, de direction du débit, d'augmentation et de diminution du débit, d'amorçage.



Figure II- 8 : La pompe péristaltique Minipuls.

II-6.2. Système d'excitation (Diodes UV)

Elle est constituée d'un boîtier (silicone) transparent faisant office de lentille. De la base du boîtier sortent deux électrodes : l'anode, la borne positive et la cathode qui est la borne négative. La longueur de l'anode est supérieure à celle de la cathode, ce qui permet de distinguer l'une

de l'autre. L'anode est reliée à une coupelle émettrice dont le rôle consiste à orienter les rayons lumineux dans une direction précise. Au fond de la coupelle se trouve la puce semi-conductrice émettant la lumière d'une surface d'1 mm² environ. Les deux électrodes sont reliées entre elles par un fil bonding très fin. À la base du boîtier se trouve une collerette, un méplat (flat spot) qui constitue un deuxième repère, il est du côté cathode (-).

Et à l'aide d'un transformateur on régule la tension et l'intensité du courant pour ne pas dépasser le seuil des iodes.

II-6.3. Les détecteurs : spectromètre et caméra

L'analyse par AUTOPIF (EWPIF et EWMPIF) a été effectuée avec un système équipé de nouvelles diodes excitatrices à 250, 260, 280 et 300 nm. Le système est relié à une pompe péristaltique (Minipuls) permettant de prélever les échantillons et les envoyer à travers une cuve de circulation.

Le système EWPIF est constitué entre autres (Fig.II-9) :

- d'une lampe de 125 W Hg (située à 5 cm de la cuve), pour irradier les échantillons.
- d'une cuve cylindrique de détection en quartz (0,5 ml) et excitée à différentes longueurs d'onde (250, 260, 280 et 300 nm) par une diode UV.

Son dispositif de détection de la fluorescence comprend :

- une première fibre optique connectée à un spectromètre (Ocean Optics) permettant un balayage de longueurs d'onde entre 200 à 800 nm.
- D'autre part une deuxième fibre optique qui envoie l'émission de fluorescence à une caméra CCD (Princeton instruments, NJ, USA).

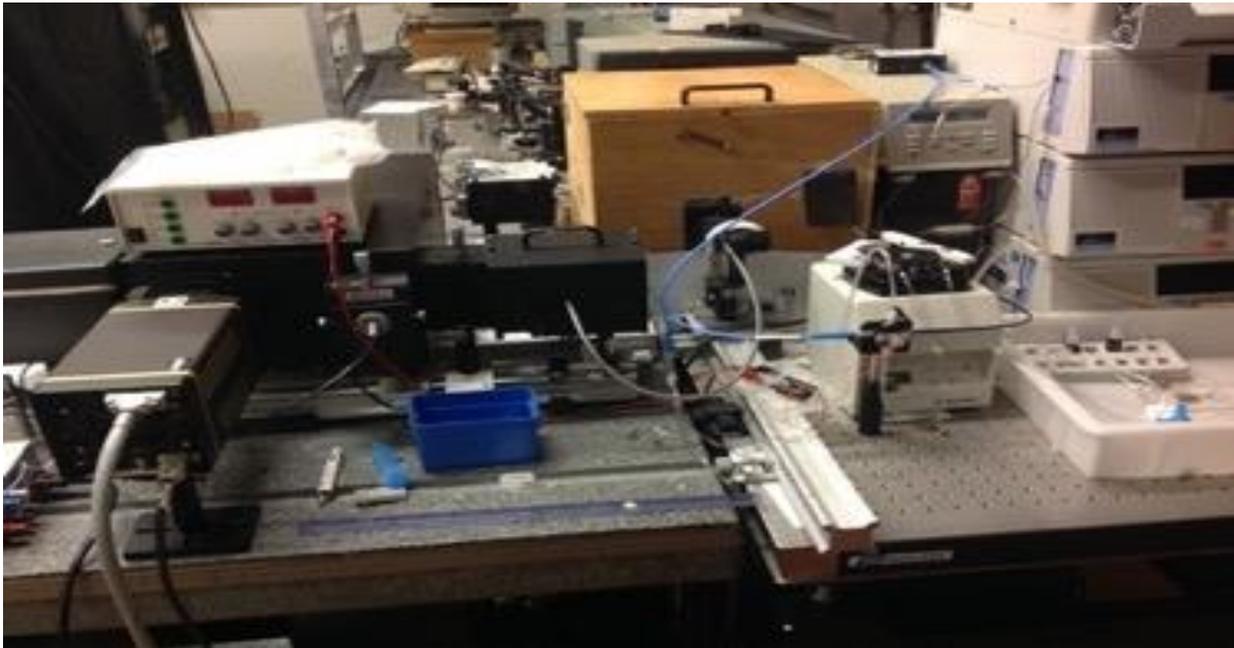


Figure II- 9 : Le dispositif de détection (composé d'un spectromètre, d'une caméra, d'une pompe et d'une lampe UV-C).

II-7. PRINCIPES DES TECHNIQUES UTILISEES

Dans le but de faire des applications avec nos échantillons d'eaux prélevés dans la zone des Niayes, nous avons fait recours à la technique d'extraction en phase solide.

Tout d'abord, à l'aide d'un disque, nous avons filtré nos échantillons avec des filtres de dimension (0,45 μm) afin d'éliminer les impuretés (matières en suspension), c'est-à-dire la matière organique pour ensuite les purifier. Après cette étape, on s'est assuré de l'absence de fluorescence de nos échantillons grâce au spectrofluorimètre avant de passer à l'étape d'extraction.

L'extraction en phase solide est une technique d'analyse prétraitant nous permettant une élimination des interférences. Cette purification des échantillons avant analyse contribue à la validation d'une méthode d'analyse. Elle se déroule en quatre étapes successives :

- Conditionnement du support

Nommément appelé conditionnement ou solvatation, son rôle est d'imbiber notre phase stationnaire (Fig.II-10).

Le choix de la phase stationnaire et des solvants est très important et nécessite le plus souvent de prendre en compte plusieurs paramètres.

Pour notre étude, l'expérience consiste à extraire des échantillons d'eaux utilisées comme moyen d'arrosage.

Et pour cela une phase stationnaire (C 18) comme adsorbant a été choisie pour une activation de la silice.

Par conséquent, ces échantillons seront facilement extraits sur une cartouche C18. Le terme C18 correspond à un greffage d'une chaîne carbonée de 18 carbones $(\text{CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$ dans une cartouche. Ces derniers sont des greffons hydrophobes apolaires.

Ayant choisi une phase stationnaire de nature apolaire, en mode phase inverse donc le choix du solvant utilisé se doit de prendre en compte cette nature de la polarité.

En ce sens, le conditionnement par un solvant organique (le méthanol) puis par un solvant dont les caractéristiques ioniques et le pH qui sont les plus proches possibles du solvant de l'échantillon (eau distillée) avaient été utilisés dans cette partie d'extraction.

On rappelle qu'après cette étape, l'adsorbant ne doit pas dessécher sinon l'imprégnation ne sera plus garantie.

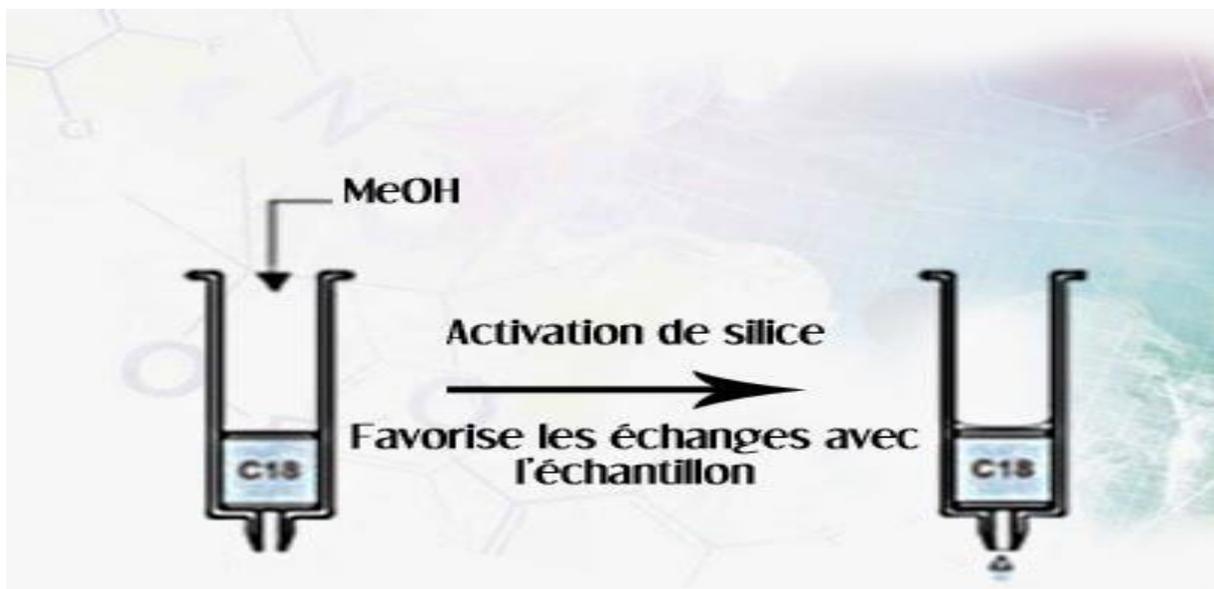


Figure II- 10 : Conditionnement des cartouches

- Introduction de l'échantillon (adsorption)

Notre matrice (eau) est déposée sur la partie supérieure de l'adsorbant. Elle consiste à percoler l'échantillon contenant les solutés à extraire à travers la cartouche SPE (C18) avec un débit bien contrôlé et une vitesse d'écoulement de l'échantillon modérée (Fig.II-11). Durant cette étape, si l'adsorbant greffé est bien sélectionné, les molécules cibles présentant une forte affinité pour le support solide y sont fixées, tandis que les interférents n'ayant aucune affinité pour la phase solide traverseront la colonne avec l'éluant et ne sont pas retenus.

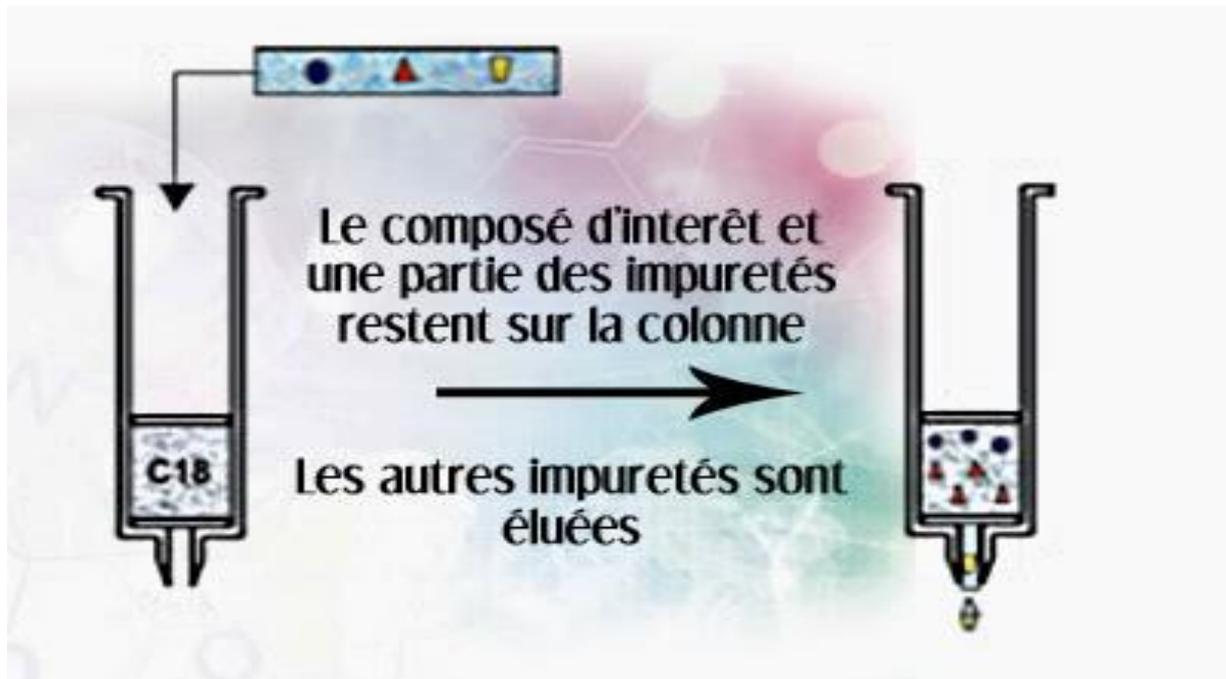


Figure II- 11 : Percolation de l'échantillon

- **Lavage des cartouches C18 ou adsorbant :**

Cette étape permet d'éliminer les impuretés qui possèdent moins d'interactions avec l'adsorbant que les composés d'intérêts (Fig.II-12). On peut utiliser d'autres solutions (solvants ou mélange de solvant) pour une plus grande efficacité. Ces solutions doivent présenter le plus d'affinités possible avec les impuretés et le moins possible avec les composés d'intérêts pour ne pas les éluer lors de cette étape. Pour une meilleure optimisation de l'extraction, ce facteur est un paramètre de taille à prendre en compte [20].



Figure II- 12 : Lavage des cartouches

- Éluion

Elle a pour rôle de récupérer 100% des composés d'intérêt présents sur l'adsorbant (Fig.II-13). Dans cette étape, le solvant ou mélange de solvants utilisés doit avoir le maximum d'interactions avec les analytes et le moins possible avec les autres interférents qui peuvent rester adsorbés pour rompre les interactions entre les composés d'intérêt et l'adsorbant [21].



Figure II- 13 : Éluion

II-8. PURIFICATION DES ECHANTILLONS

La purification des échantillons est réalisée sur cartouche de type SEP-PAK C18. Ainsi, en fonction des besoins et du nombre de répétition de l'extraction, et pour chacune des étapes, l'extraction nécessite : quatre colonnes SPE et quatre cartouches C18 (Fig II-14.).

Celles-ci sont déposées successivement en tête de colonne, à l'aide d'une pipette automatique et le tableau ci-dessous résume les différentes étapes de l'extraction de nos échantillons.

Tableau II- 2 : Les différentes étapes de l'extraction SPE.

Solution	Volume	Rôle
Méthanol qualité CLHP	2 x 2,5 mL	Nettoyage de la cartouche
Eau ultra-pure	2 x 2,5 mL	Élimination du méthanol
Échantillon	12,5 mL	Élimination des interférents
	Recueillir l'éluât dans un flacon en verre	Élution des composés d'intérêt

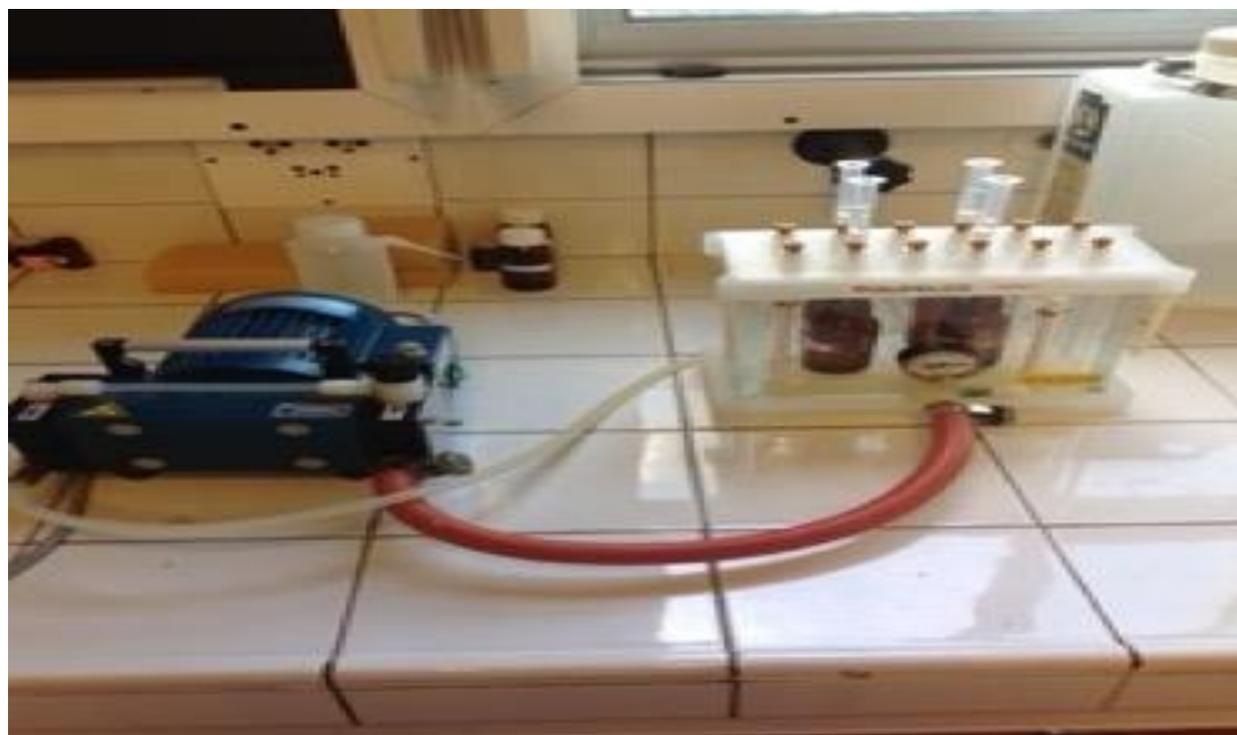


Figure II- 14 : L'appareil d'extraction en phase solide (SPE).

II-9. VALIDATION DES ANALYSES

Selon la norme ISO/CEI 17025 la validation se définit comme la confirmation par l'examen et l'apport de preuves objectives pour que les prescriptions particulières en vue de l'utilisation prévue soient remplies. La validation d'une méthode en chimie analytique passe par l'estimation de l'erreur de justesse ou bien systématique et de l'erreur aléatoire, qu'il faut combiner pour vérifier si la méthode remplit les objectifs qui lui ont été assignés.

Concernant nos travaux, la linéarité des droites obtenues sera vérifiée par un test de l'analyse de la variance (ANOVA) 1 et 2.

II- 9.1. Validation d'une droite d'étalonnage

La validation de la droite d'étalonnage nous permet de vérifier que le modèle qui décrit la relation entre la réponse instrumentale et la concentration est bien linéaire et qu'il n'y a pas de manque d'adéquation.

En effet, un coefficient de corrélation (R^2) proche de 1 n'est pas suffisant pour garantir la linéarité. Seule une analyse de la variance et une étude des résidus permet de valider le modèle.

II-9.2. Étude des résidus

Une bonne droite d'étalonnage doit montrer une distribution aléatoire des résidus avec environ le même nombre de résidus positifs que négatifs. En plus, le graphique de résidus permet de voir s'il y a des points « outlier » à éliminer. Il faut éliminer les points avec un résidu supérieur à trois fois l'écart-type des résidus.

II-10. ANALYSE DE LA VARIANCE

L'analyse de la variance (ANOVA) permet de valider statistiquement la linéarité de la droite d'étalonnage. Pour connaître l'erreur expérimentale, il faudra faire plusieurs répétitions à chaque niveau de concentration de la droite. Les résultats d'ANOVA peuvent aussi être obtenus par un logiciel Stagraphics.

Différentes sommes des carrées des écarts (SCE) sont calculés.

Chaque valeur de la réponse sera décomposée en trois composants pour obtenir la somme des carrés (SC) du modèle, du manque d'adéquation et de l'erreur pure (c'est-à-dire de la variabilité expérimentale).

- **L'ANOVA 1** compare la SCE expliquée par la régression et la SCE résiduelle pour vérifier s'il y a une liaison entre X et Y

F calculée pour le modèle > à **F tabulée** (Et la probabilité sera inférieure à la valeur de $\alpha = 0.05$).

Analyse de la Variance : ANOVA 1

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 \quad \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 \quad \sum (y_i - \hat{y}_i)^2$$

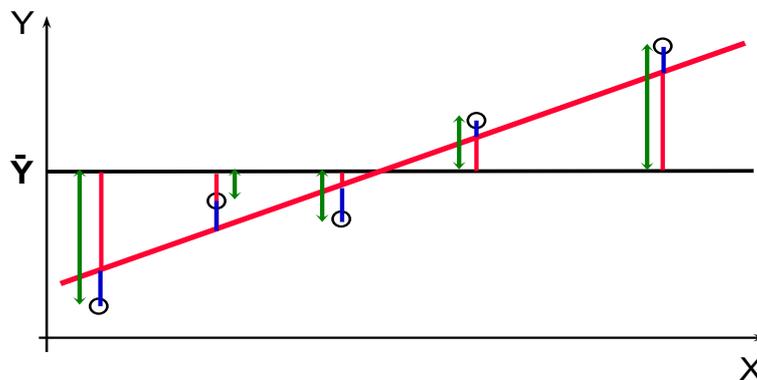
$y_i = y$ *Expérimental*

$\bar{y} = y$ *Moyen*

$\hat{y}_i = y$ *Calculé*

$$Q_T = Q_{REG} + Q_{RES}$$

Variance totale V_T = composition de V_{REG} et de V_{RES}



L'ANOVA 2 compare la SCE de l'erreur du modèle et la SCE de l'erreur expérimentale pour vérifier si on ne détecte pas un manque d'adéquation du modèle, ce qui valide la droite d'étalonnage.

F calculée pour le manque d'adéquation < **F tabulée** (ou si la probabilité est supérieure à la valeur de $\alpha = 0.05$).

ANOVA 2

$$\sum_{ij} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$$

$$\sum_{ij} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$$

$$\sum (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$$

$y_i = y$ Expérimental

$\bar{y} = y$ Moyen

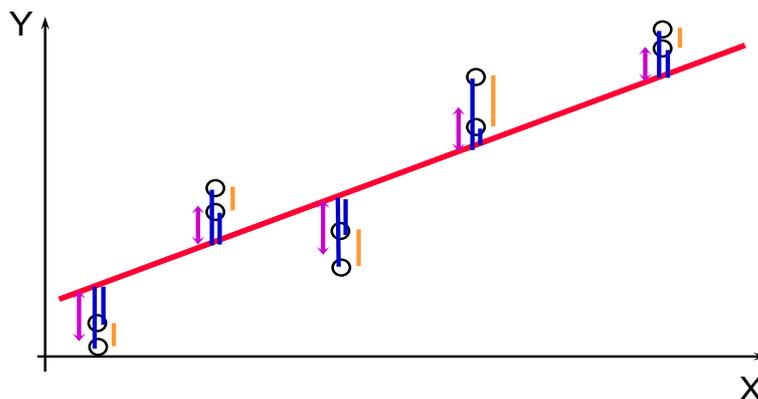
$\hat{y}_i = y$ Calculé

i : point expérimental

j : répétitions

$$Q_{RES} = Q_{PE} + Q_{LOF}$$

V_{RES} : composition de la V_{PE} et de la variance du biais



II-11. ÉTUDE DES EFFETS MATRICES

En analyse chimique, l'effet de matrice est un phénomène décrivant l'influence de l'environnement chimique d'un atome, d'une espèce entraînant des conséquences sur l'intensité de son signal. En d'autres termes, la matrice de l'échantillon peut perturber l'analyse et la quantification des analytes lors de la détection.

C'est pour éviter ces erreurs que les ajouts sont utilisés.

II-11.1 Détermination statistique des LD et LQ

Les performances de la méthode d'analyse ont été évaluées à l'aide de tests statistiques pertinents qui permettent de valider le modèle de régression. Il s'agit de vérifier la linéarité du domaine d'étalonnage puis l'adéquation de la distribution avec le modèle de régression linéaire, en s'assurant que l'erreur relative au modèle est inférieure à l'erreur expérimentale à travers un test de Fisher pour déduire les limites de détection et de quantification. Afin d'évaluer le processus analytique, une série de solutions mères des pesticides à des concentrations variables et dix points de calibration ont été préparés indépendamment. Les solutions ont ensuite été diluées dans de l'eau à pH maximal, dans le méthanol ou dans le mélange eau-méthanol où l'intensité de fluorescence est la plus élevée.

À partir d'une mesure faite sur un blanc analytique, on calcule l'écart type du signal. La limite de détection LD correspond à la concentration qui conduit à un signal dont l'intensité est égale à 3 fois celle de l'écart type du blanc. Elle est la plus petite quantité ou concentration d'un analyte dans l'échantillon.

$$LD = 3 \times \frac{\sigma (\text{solvant})}{\text{Pente}}$$

Avec σ : écart-type du blanc (solvant)

La limite de quantification (LQ) est la plus faible concentration d'analyte que l'on peut déterminer quantitativement avec un degré d'incertitude acceptable (un écart-type relatif, RSD, non supérieur à 10%). Il y a plusieurs approximations pour calculer cette limite. Une approximation proposée par l'IUPAC consiste à prendre cette limite égale à 10 fois l'écart-type de la mesure du blanc :

$$LQ = 10 \times \frac{\sigma (\text{solvant})}{\text{Pente}}$$

Les limites de détection et de quantification sont calculés à partir de la droite de calibration.

II-11.2. Méthode des ajouts dosés ou d'addition standard

Pouvant être décrite comme une méthode permettant de s'affranchir des corrections éventuelles dues à l'effet de matrice ou aux rendements d'extraction faibles, de quantifier des échantillons comportant en son sein un nombre considérable de composants (chargés) pouvant induire des effets de matrice.

Pour éliminer ces effets de matrice ayant la capacité de diminuer ou d'augmenter l'intensité de fluorescence, on utilise la méthode d'addition standard.

Dans le cas de notre étude nous l'avons utilisée pour faire des applications dans les échantillons d'eaux naturelles.

Ces dernières contenant une multitude de substances dissoutes, nous avons appliqué cette méthode pour les quantifier.

II-11.3. Préparation des solutions

Les ajouts dosés ont été préparés en surchargeant les échantillons d'un mélange de pesticides. C'est en fonction de la limite de solubilité du pesticide qu'on délimite les concentrations à ajouter.

Après purification, 25 mL de chaque échantillon (puits, céane, robinet, rivière) seront fortifiés avec une concentration de pesticide bien connue.

Pour y parvenir une solution fille de 20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ du pesticide est préparée. Puis une solution de fortification a été préparée avec une concentration initiale C_0 du composé à analyser. Ensuite des prélèvements réguliers et à des concentrations croissantes (calibration) de la solution fille du pesticide et de la solution fortifiée seront introduites dans une fiole jaugée, puis les signaux PIF seront mesurés.

II-11.4. Procédure

- - On introduit dans une fiole de 25 mL la solution fille de pesticide à des concentrations croissantes des solutions standards de pesticide.
- - Dans la solution fortifiée (échantillon plus pesticide) un volume V constant en mL est ajouté à la solution précédente.
- - Puis on jauge la solution avec de l'eau distillée ou avec le solvant donnant le plus de signal.

Notons que le premier ajout se fait avec une concentration nulle en pesticide c'est-à-dire à blanc. Ainsi, on obtient deux droites :

- Une droite d'étalonnage obtenue à partir des concentrations standard du pesticide.
- Puis une droite d'addition standard obtenue par l'ajout d'une solution fortifiée à nos échantillons d'eau naturelle.

Les résultats obtenus seront exploités par Excel et le parallélisme entre ces deux droites sera vérifié en cherchant le test de student pour un niveau de confiance de 5%.

Dans ces conditions la valeur t student obtenue après calcul doit être supérieure au t calculé de la différence montrant ainsi le parallélisme entre les courbes d'étalonnage et d'addition standard.

Outre ces paramètres le pourcentage de récupération a été déterminé.

Ces pourcentages de récupération sont obtenus en faisant le rapport de la concentration trouvée expérimentalement (C_t) à l'aide de la droite d'étalonnage, sur la concentration initiale (C_i) introduite dans la fiole avant la mesure, selon la relation :

$$R (\%) = \frac{C_t}{C_i} \times 100$$

R : pourcentage de récupération

Avec : $C_i = C_{aj} + C_0$

C_{aj} : concentration ajoutée du composé à analyser

C_0 : concentration évaluée à blanc (lorsque $C_{aj} = 0$).

Et la valeur de ce pourcentage de récupération apporte une confirmation sur la linéarité entre la droite de calibration et celle des ajouts.

Notons qu'en absence d'effets de matrice, les valeurs devraient être proches de 100 %. Les valeurs seuils des pourcentages de récupération sont encadrées entre 80 % et 120 % selon les normes internationales de validation des résultats analytiques.

La présence d'effets interférents dans les eaux naturelles peut ainsi perturber la quantification de nos analytes.

Et comme les eaux se trouvent à ciel ouvert, elles sont agressées par plusieurs polluants de différentes natures pouvant influencer sur le signal de fluorescence de nos pesticides. Cela a conduit à approfondir l'étude en évaluant l'influence de certaines espèces sur l'intensité de fluorescence des pesticides dans les conditions optimales d'analyse.

II-12. INTERFERENCE

L'étude des effets interférents a été aussi faite en utilisant d'autres pesticides pouvant jouer un rôle d'interférent.

Ayant la certitude de trouver plusieurs contaminants dans nos échantillons d'eau, l'évaluation de ce paramètre reste inéluctable.

C'est ainsi qu'on a essayé de quantifier l'influence que pourraient avoir certains pesticides ou ions sur l'intensité de fluorescence photo-induite.

Pour cette quantification, tous les paramètres optimisés seront pris en compte.

La limite de tolérance de l'espèce interférente est définie comme étant la concentration de l'espèce interférente pour laquelle le pourcentage de la variation du signal PIF calculé ne dépasse pas de $\pm 5\%$. Et pour les valeurs en dehors de cette gamme, la mesure de la PIF n'est plus fiable pour déterminer le pesticide en présence de cette espèce.

$$\Delta F = \frac{F_0 - F}{F_0} \times 100$$

F_0 et F sont les intensités de fluorescence en l'absence et en la présence de l'espèce interférente respectivement.

Ainsi, pour une concentration fixée de quelques pesticides (FIP, MNL, CPD de FEN, ACP, CYP) ou de quelques ions inorganiques (Ca^{2+} , PO_4^{3-} ; K^+ , NO_3^- , Na^+ , CO_3^{2-}) nous avons étudié les effets d'interférence.

Tout ceci permettra d'avoir une idée nette sur la détermination du pesticide en présence d'espèces pouvant éventuellement interférer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE II

- [1] O. Ndiaye, A. Diallo, F. Matty, A. Thiaw, R. Fall, et A. Guisse, « Caractérisation des sols de la zone des Niayes de Pikine et de Saint Louis (Sénégal) », *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, vol. 6, août 2012, doi : 10.4314/ijbcs.v6i1.46.
- [2] P. Dieng, P. Thioune, M. Diouf, M. S. Diallo, et E. H. Diaw, « Estimation de la recharge de la nappe libre de la zone des niayes (senegal) par la methode du bilan de thornthwaite », *Int. J. Adv. Res.*, vol. 8, p. 1344-1355, juill. 2020, doi : 10.21474/IJAR01/11405.
- [3] E. Florent, G.-S. Aïssatou, T. Miyouna, et F. Serigne, « Mecanismes De Contamination Des Eaux Souterraines Dans Le Secteur Du Lac Mbeubeuss, Dakar, Senegal », *Eur. Sci. J.*, vol. 14, sept. 2018, doi : 10.19044/esj.2018.v14n27p254.
- [4] C. Camara, R. Bourgeois, et C. Jahel, « Anticiper l'avenir des territoires agricoles en Afrique de l'Ouest: le cas des Niayes au Sénégal », *Cah. Agric.*, vol. 28, p. 8, août 2019, doi: 10.1051/cagri/2019012.
- [5] C. Faye, B. Solly, A. Cissé, et B. Sané, « Effects of climate variability and uncontrolled urbanization on the spatial dynamics of lakes in the Niayes area of Senegal: case of Thiourour, Warouwaye, Wouye and Mbeubeuss lakes », vol. 1, p. 21-31, oct. 2019.
- [6] I. Babiker, « Assessment of groundwater contamination by nitrate leaching from intensive vegetable cultivation using geographical information system », *Environ. Int.*, vol. 29, n° 8, p. 1009-1017, févr. 2004, doi: 10.1016/S0160-4120(03)00095-3.
- [7] Y. Umezawa *et al.*, « Sources of nitrate and ammonium contamination in groundwater under developing Asian megacities », *Sci. Total Environ.*, vol. 404, n° 2-3, p. 361-376, oct. 2008, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.04.021.
- [8] A. A. Tandia, E. S. Diop, et C. B. Gaye, « Pollution par les nitrates des nappes phréatiques sous environnement semi-urbain non assaini : exemple de la nappe de Yeumbeul, Sénégal », *J. Afr. Earth Sci.*, vol. 29, n° 4, p. 809-822, déc. 1999, doi : 10.1016/S0899-5362(99)00131-1.
- [9] A. Ba et P. Moustier, « La perception de l'agriculture de proximité par les résidents de Dakar », *Rev. D'Économie Régionale Urbaine*, vol. décembre, n° 5, p. 913, 2010, doi : 10.3917/teru.105.0913.
- [10] E. H. Diaw, M. Lo, M. Wade, S. Ndao, A. Diallo, et G. Sissoko, « Modélisation numérique du transport de solutés : prévision des risques de contamination de la nappe des Niayes (Sénégal) par les pesticides [Modeling solute transport in unsaturated porous media : predicting risk of groundwater contamination in the Niayes area (Senegal) by the use of pesticides] », *Int. J. Innov. Appl. Stud.*, vol. 17, p. 2028-9324, sept. 2016.
- [11] M. Diallo, O. Ndiaye, M. Saleh, T. Alphonse, A. Diop, et A. Guisse, « Etude comparative de la salinité de l'eau et des sols dans la zone nord des Niayes (Sénégal) », vol. 23, p. 101-111, mai 2015.

- [12] A. Seck, « Le « Heug » ou pluie de saison sèche au Sénégal », *Ann. Géographie*, vol. 71, n° 385, p. 225-246, 1962, doi : 10.3406/geo.1962.16196.
- [13] F. R. Irvine, « Contribution d L'Etude de la Végétation du Sènègal », *Afr. Aff.*, vol. 47, n° 186, p. 58-59, janv. 1948, doi : 10.1093/oxfordjournals.afraf.a093615.
- [14] A. Sarr *et al.*, « Technical and Economic Feasibility of Solar Pump Irrigation in the North-Niayes Region in Senegal », *Engineering*, vol. 13, n° 7, Art. n° 7, juill. 2021, doi : 10.4236/eng.2021.137029.
- [15] M. Diallo, O. Ndiaye, M. Saleh, T. Alphonse, A. Diop, et A. Guisse, « Etude comparative de la salinité de l'eau et des sols dans la zone nord des Niayes (Sénégal) », vol. 23, p. 101-111, mai 2015.
- [16] E. H. Diaw, M. Lo, M. Wade, S. Ndao, A. Diallo, et G. Sissoko, « Modélisation numérique du transport de solutés : prévision des risques de contamination de la nappe des Niayes (Sénégal) par les pesticides [Modeling solute transport in unsaturated porous media : predicting risk of groundwater contamination in the Niayes area (Senegal) by the use of pesticides] », *Int. J. Innov. Appl. Stud.*, vol. 17, p. 2028-9324, sept. 2016.
- [17] R. Figi, O. Nagel, C. Schreiner, et H. Hagendorfer, « Determination of non-gaseous and gaseous mercury fractions in unused fluorescent lamps: A study of different lamp types », *Waste Manag. Res. J. Sustain. Circ. Econ.*, vol. 33, n° 3, p. 295-299, mars 2015, doi: 10.1177/0734242X14567502.
- [18] N. M. Masoud et D. E. Murnick, « High efficiency fluorescent excimer lamps: An alternative to mercury based UVC lamps », *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 84, n° 12, p. 123108, déc. 2013, doi: 10.1063/1.4842296.
- [19] N. A. Diop *et al.*, « Alternative to high pressure mercury vapor lamp for photo induced fluorescence analytical methods. Application to the determination of pesticides in water. », *Anal. Sci.*, 2020, doi: 10.2116/analsci.20N037.
- [20] A. Hercegová, M. Dömötöróvá, et E. Matisová, « Sample preparation methods in the analysis of pesticide residues in baby food with subsequent chromatographic determination », *J. Chromatogr. A*, vol. 1153, n° 1-2, p. 54-73, juin 2007, doi : 10.1016/j.chroma.2007.01.008.
- [21] L. Humbert, « Extraction en phase solide (SPE) : théorie et applications », *Ann. Toxicol. Anal.*, vol. 22, n° 2, p. 61-68, 2010, doi : 10.1051/ata/2010010.

CHAPITRE III
ANALYSE COMPARÉE PAR PIF DES TROIS PESTICIDES
ÉTUDIÉS

III-1. INTRODUCTION

Nous avons opté la méthode de fluorescence photoinduite (PIF) pour la caractérisation des pesticides d'études utilisés dans la zone des Niayes et leur quantification dans les eaux naturelles en raison de ses performances analytiques et de son faible coût. Son utilisation en analyse quantitative repose simplement sur la relation de proportionnalité entre l'intensité de fluorescence et la concentration du composé à analyser en solutions très diluées.

Dans le cas de notre étude, les pesticides ne possèdent pas une fluorescence intrinsèque, ils ont donc été transformés par irradiation UV en un ou des photoproduits(s) fortement fluorescent(s) [1]. Plusieurs travaux ont été développés pour l'analyse dans différentes familles de pesticides [2- 6]. La sensibilité de cette méthode dépend de plusieurs paramètres à savoir la nature du solvant, le temps d'irradiation UV et le pH du milieu.

L'objectif sera d'optimiser paramètre par paramètre afin de quantifier chaque pesticide étudié.

III-2. PROCEDURE EXPERIMENTALE ET PROFIL DES PESTICIDES D'ETUDE EN FLUORESCENCE

III-2.1. Profil des pesticides d'étude en fluorescence

L'identité de chaque structure chimique des pesticides nous permet (atome, présence ou non de cycle) d'avoir à l'avance une idée sur la fluorescence de la molécule. Les molécules éventuellement fluorescentes sont, en majorité, cycliques et rigides car possédant des fluorophores ou fluorochromes. Toute molécule fluorescente se caractérise par deux spectres : le spectre d'excitation (efficacité des différentes longueurs d'ondes à exciter pour conduire finalement à une émission lumineuse) et le spectre d'émission (intensité relative des émissions aux différentes longueurs d'onde).

L'acétamipride (ACP), le flupyradifurone (FPD) et l'alpha-cyperméthrine (CYP) sont des pesticides ne présentant aucune fluorescence native. Cette absence pourrait être due, en partie, à leurs structures moléculaires. Selon certains auteurs l'absence de celle-ci comme pour l'alpha cyperméthrine peut être attribuée au moins partiellement à l'effet d'atome lourd à cause de deux substituants du chlore situés dans la chaîne latérale de cette molécule. En effet, la présence de chlore ou d'autres atomes d'halogènes dans une molécule organique produit généralement une forte diminution du signal de fluorescence parce que l'effet d'atome lourd favorise le rendement de couplage orbite-spin, augmentant la vitesse de croisement des états singulet excité en triplet [7]. Cependant malgré la présence d'ion inhibiteur de fluorescence

dans leurs structures, leur irradiation par une source UV à entraîner la formation de photoproduit(s) fluorescent(s).

III-3. RESULTATS ET DISCUSSION

III-3.1. Détermination des matrices d'excitation-émission de fluorescence

Après irradiation UV, nous avons pu déterminer, pour ces pesticides, les spectres à trois dimensions appelés aussi matrices d'excitation-émission qui nous renseignent sur le nombre de photoproduits formés et matérialisés ici par des taches (Fig. III-1 à III-12) Cependant, une coupe horizontale permet de mieux visualiser l'évolution des spectres d'émission et une coupe verticale du spectre d'excitation en fonction du temps d'irradiation.

Dans le cas de l'ACP, l'étude spectrale montre deux taches dans les différents solvants sauf pour le DMSO où on remarque l'apparition d'une seule tache. Notons que chaque tache correspond à une longueur d'onde d'excitation et d'émission. En milieux aqueux et dans le méthanol, la matrice révèle deux taches aux longueurs d'excitation de 230 et 300 nm et pour une émission à 370 nm, d'où la formation d'un seul photoproduit.

C'est seul dans le DMSO qu'on note la formation d'une seule tache aux longueurs d'ondes d'excitation et d'émission de 336 et 380 nm, respectivement (Fig. III-1 à III-4).

En ce qui concerne le FPD, on observe deux taches en milieux aqueux aux longueurs d'ondes d'excitation de 230 et 300 nm correspondant à une longueur d'onde d'émission de 370 nm. Par contre dans le méthanol, on décèle quatre taches deux à deux distinctes. Les deux premières s'excitent à 220 et 280 nm pour une émission de 305 nm. Les deux autres s'excitent respectivement à 230 et à 325 nm pour une émission 410 nm. Ces données montrent la formation de deux photoproduits dans le méthanol appelés PIF 1 et PIF 2. Dans le DMSO on note deux taches s'excitant à 270 et 318 nm émettant à la longueur d'onde de 390 nm significative de la formation d'un seul photoproduit (Fig. III-5 à III-8).

Pour la CYP, on note, dans le méthanol comme en milieux aqueux et dans le mélange binaire eau/méthanol, un même photoproduit émettant à 322 nm aux longueurs d'ondes d'excitation de 220, 250 et 285 nm. De plus, en milieux aqueux et dans le mélange binaire eau/méthanol, on observe un second photoproduit aux longueurs d'ondes d'excitation et d'émission de 220 et 428 nm, respectivement. En revanche, on note une faible tache dans le DMSO à la longueur d'onde excitation de 290 nm correspondant à une émission à 355 nm (Fig. III-9 à III-12).

Pour la suite pour les pesticides présentant deux PIF, et pour les besoins des applications analytiques, nous allons travailler avec le proproduit noté PIF1 présentant une fluorescence maximale.

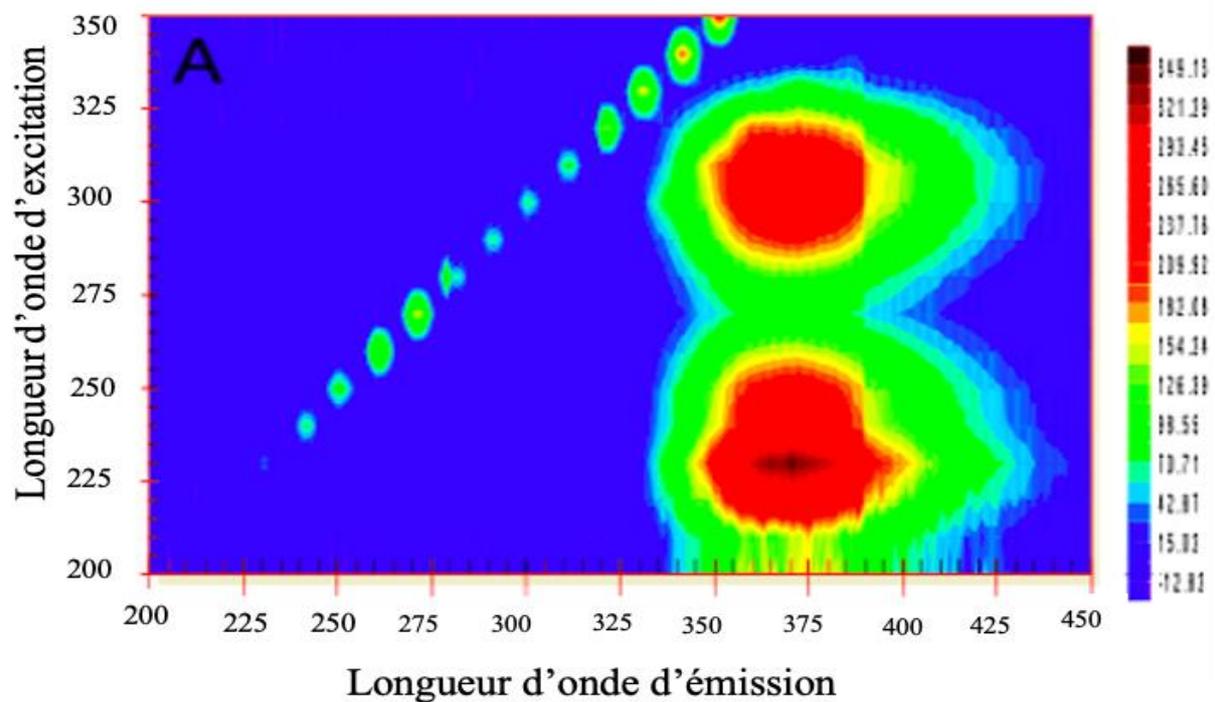


Figure III- 1 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de l'ACP (2µg mL⁻¹) dans : (A) : Eau pH max au temps optimal d'irradiation de 300 Secondes.

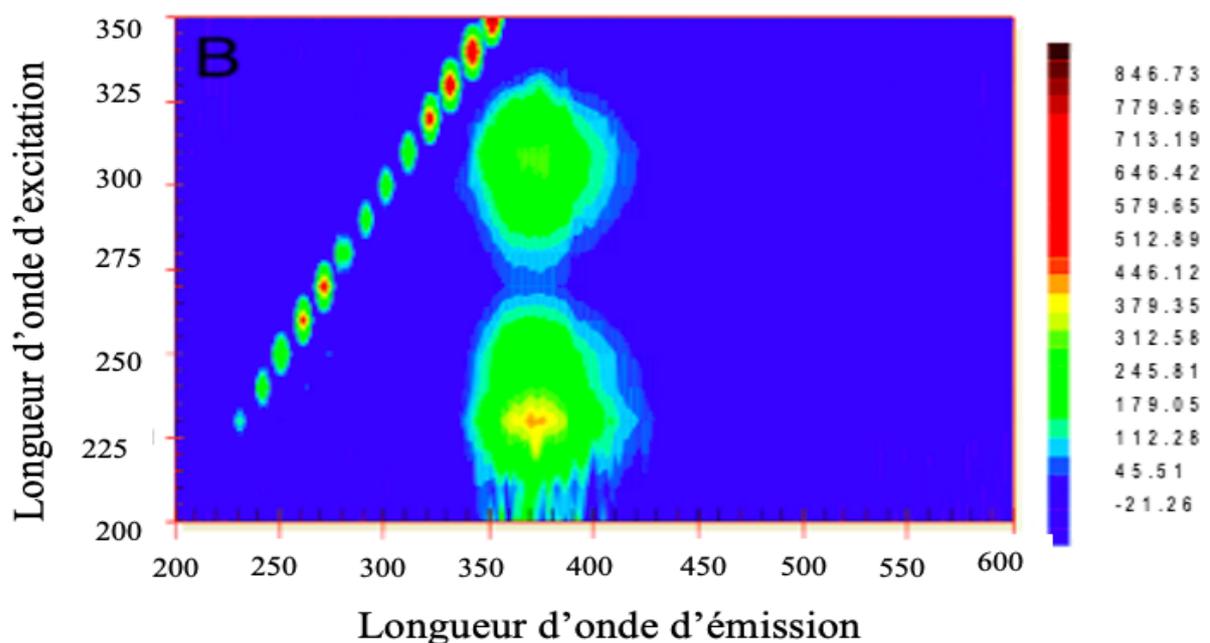


Figure III- 2 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de l'ACP (2µg mL⁻¹) dans : (B) : Eau au temps d'irradiation optimal de 300 Secondes.

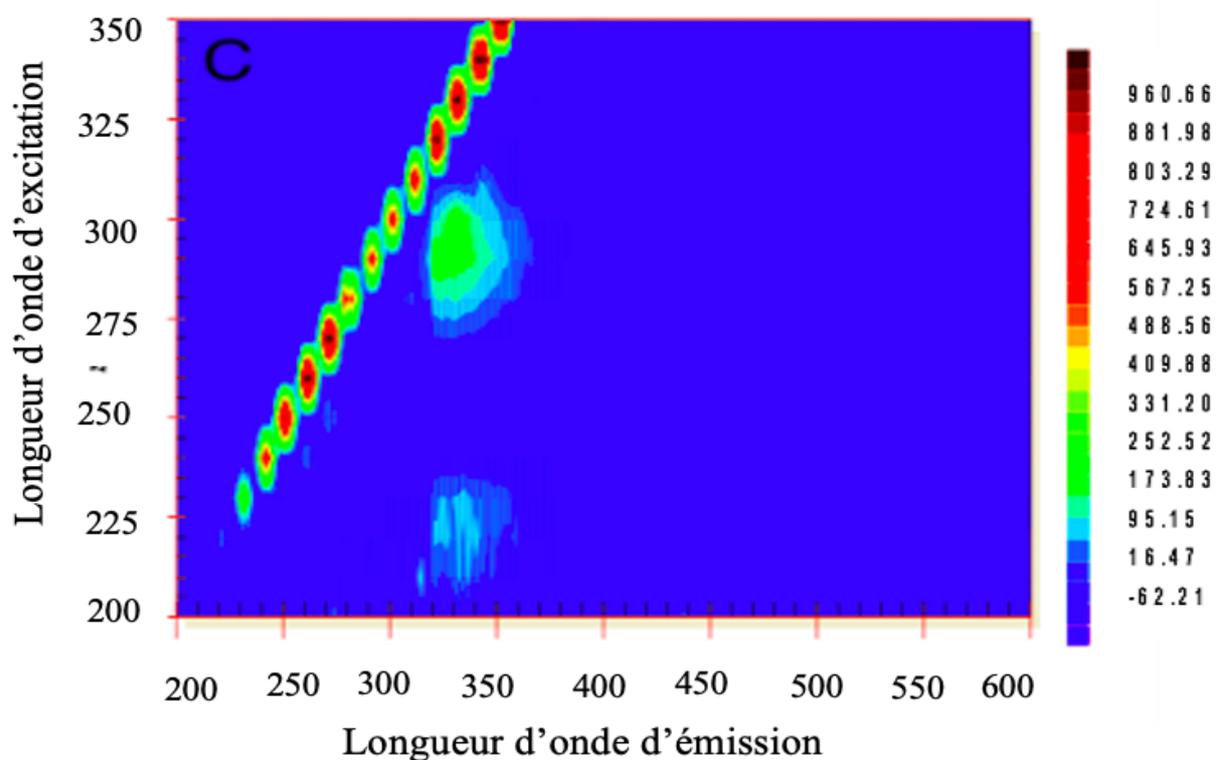


Figure III- 3 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de l'ACP ($2\mu\text{g mL}^{-1}$) dans : (C) : Méthanol au temps d'irradiation optimal de 300 secondes.

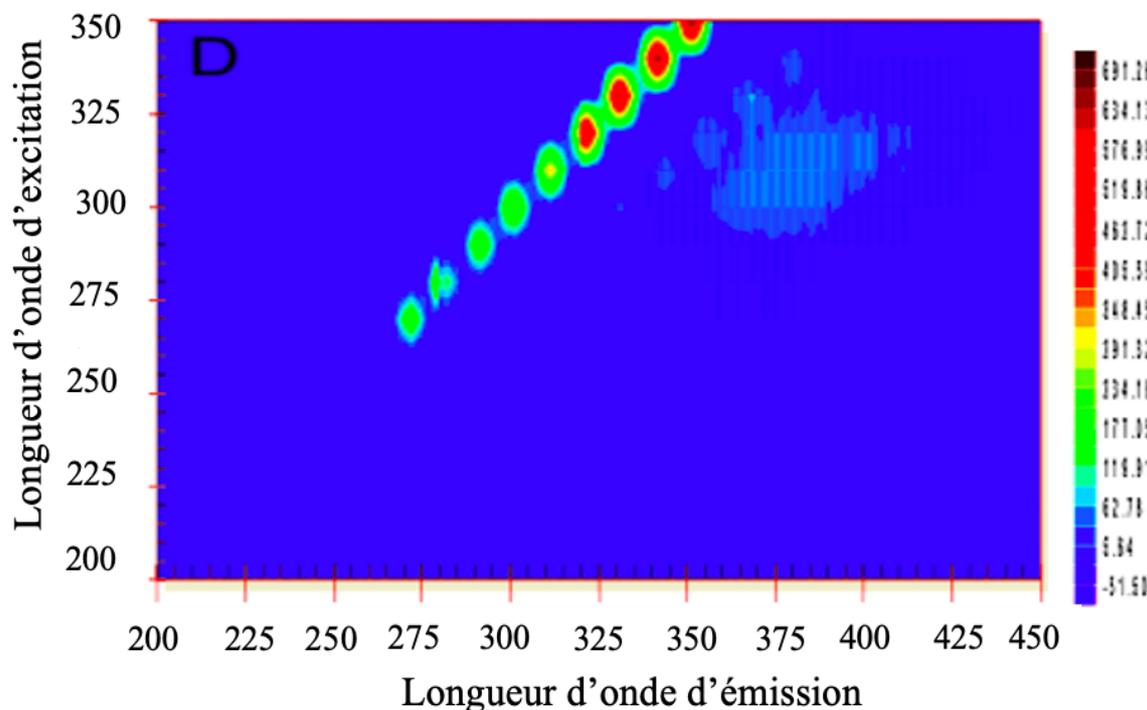


Figure III- 4 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de l'ACP ($2\mu\text{g mL}^{-1}$) dans : ((D) : DMSO au temps d'irradiation optimal de 180 secondes.

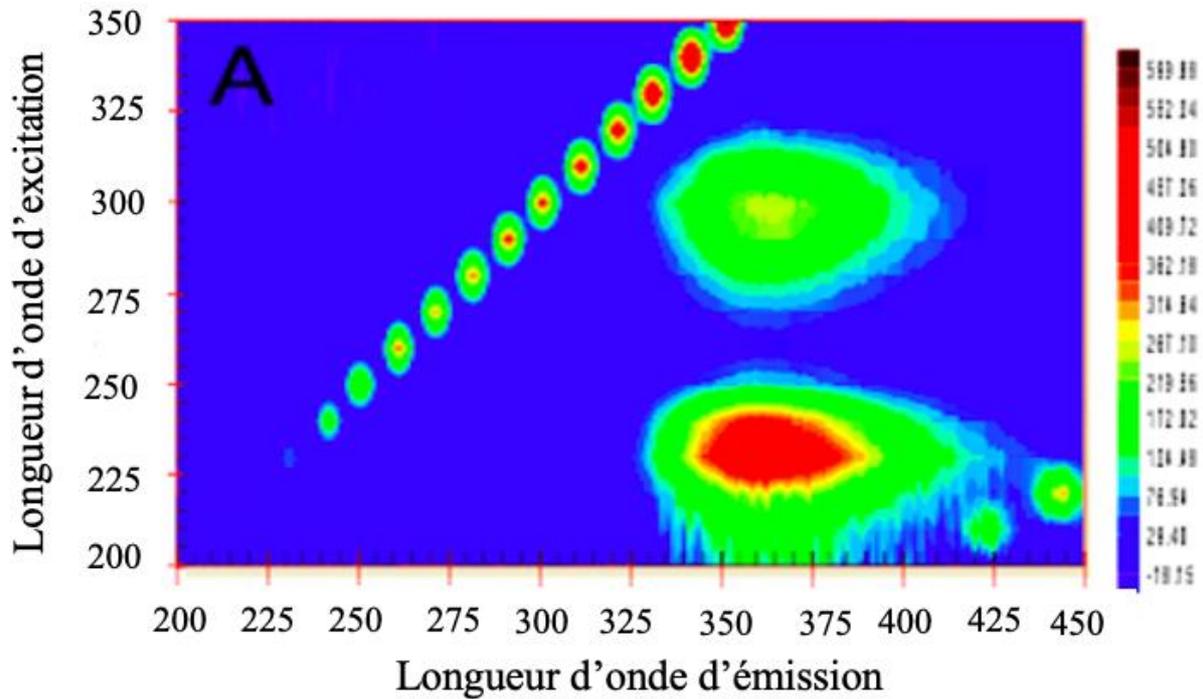


Figure III- 5 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D du FPD ($2\mu\text{g mL}^{-1}$) dans : (A) : Eau pH max au temps d'irradiation optimal de 90 secondes.

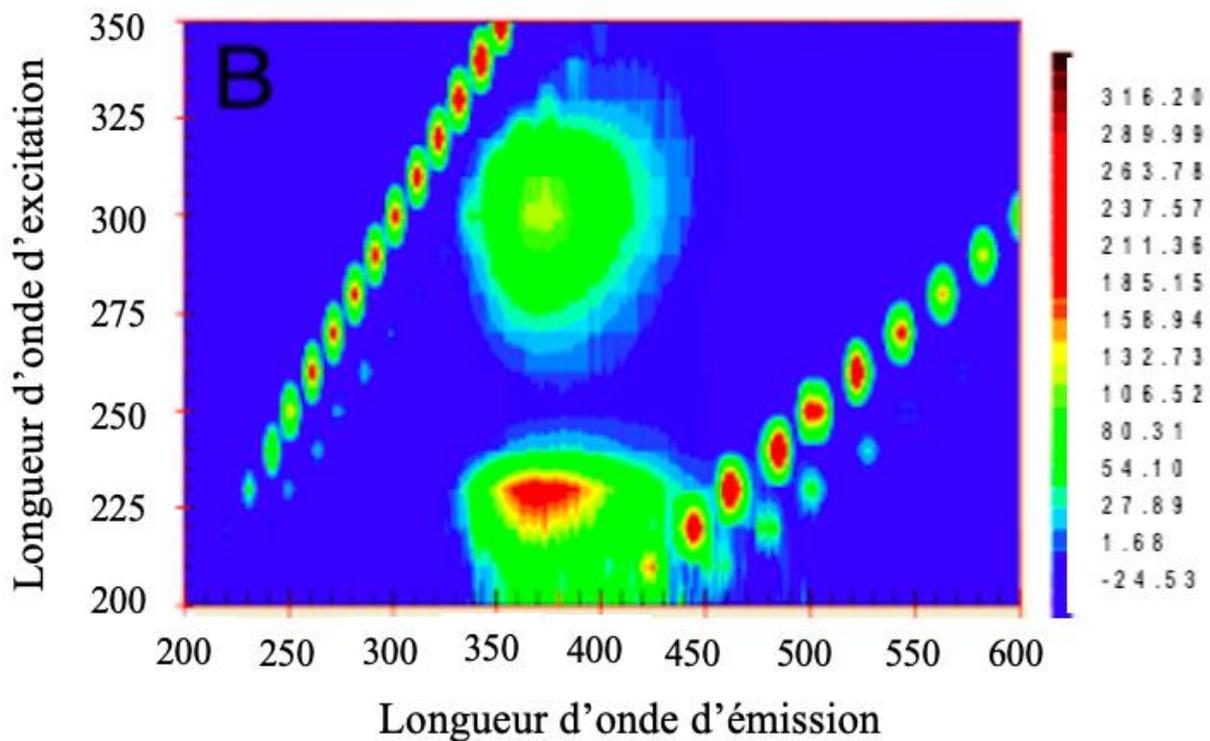


Figure III- 6 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D du FPD ($2\mu\text{g mL}^{-1}$) dans : (B) : Eau au temps d'irradiation optimal 90 secondes.

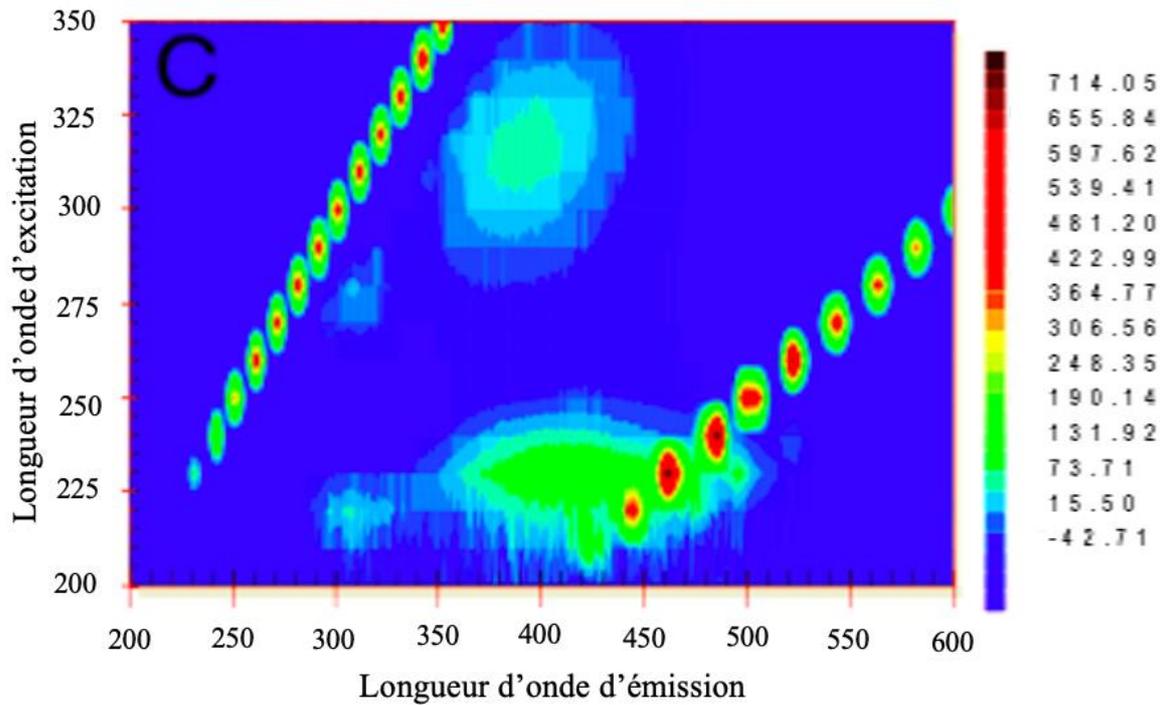


Figure III- 7 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D du FPD (2µg mL⁻¹) dans : (C) : Méthanol au temps d'irradiation optimal de 90 secondes.

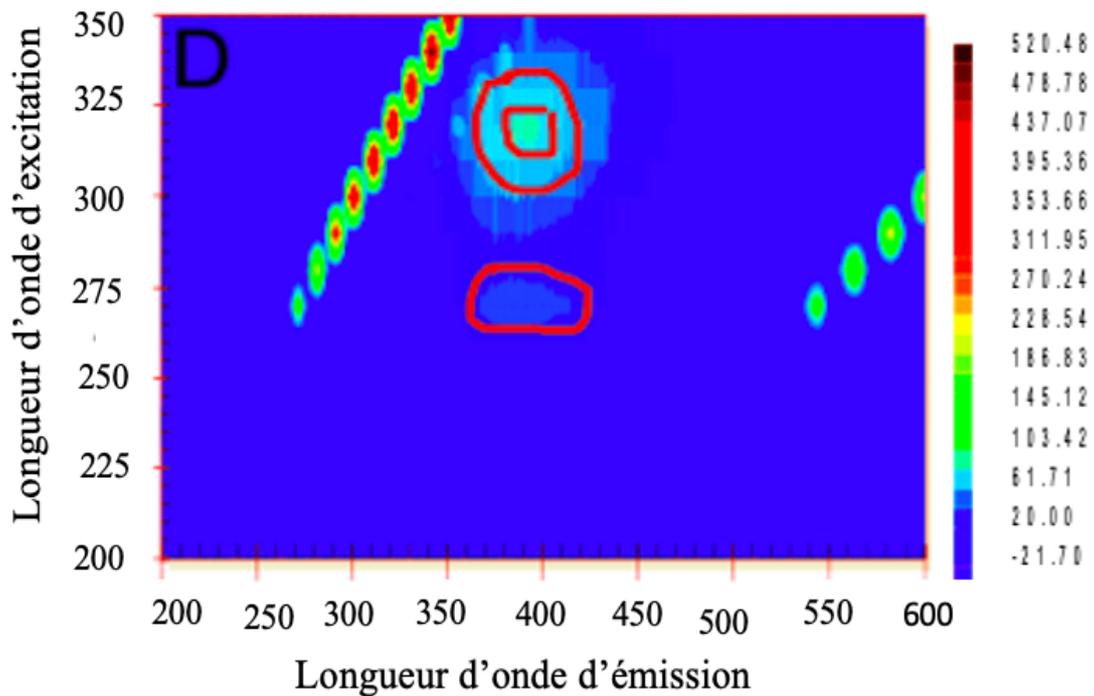


Figure III- 8 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D du FPD (2µg mL⁻¹) dans : (D) : DMSO aux temps d'irradiation optimale de 120 secondes.

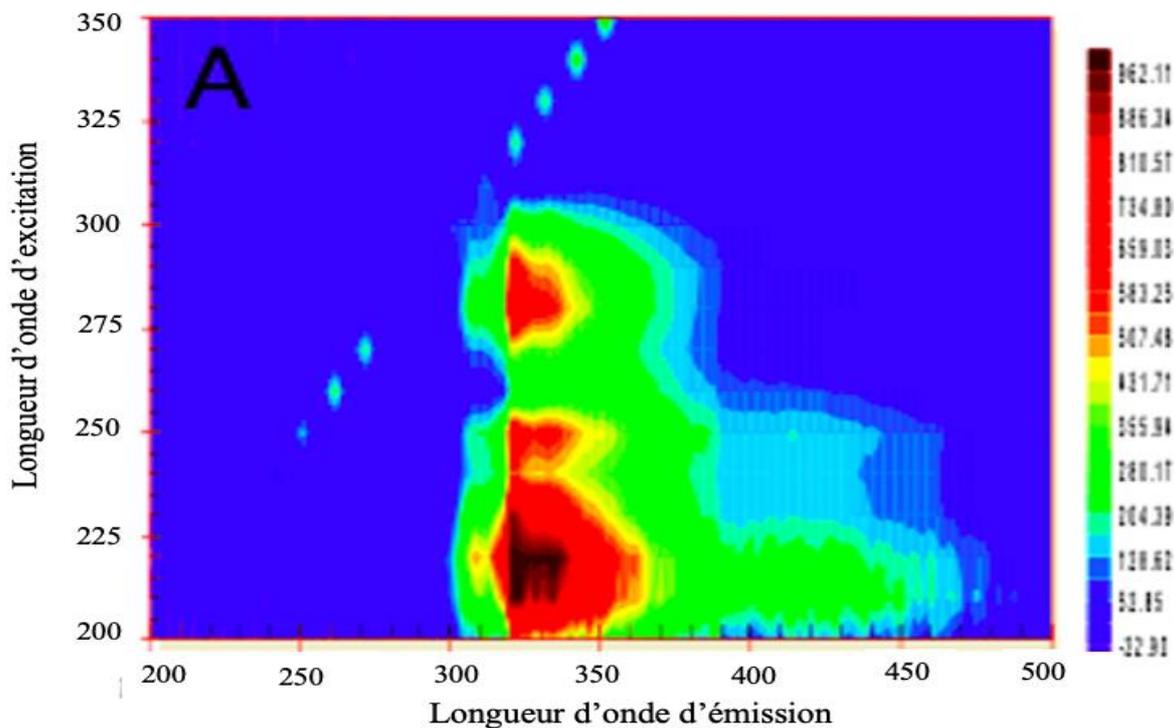


Figure III- 9 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de la CYP dans (A) : Mélange Eau/méthanol (50/50, v/v) au temps d'irradiation optimal de 40 secondes.

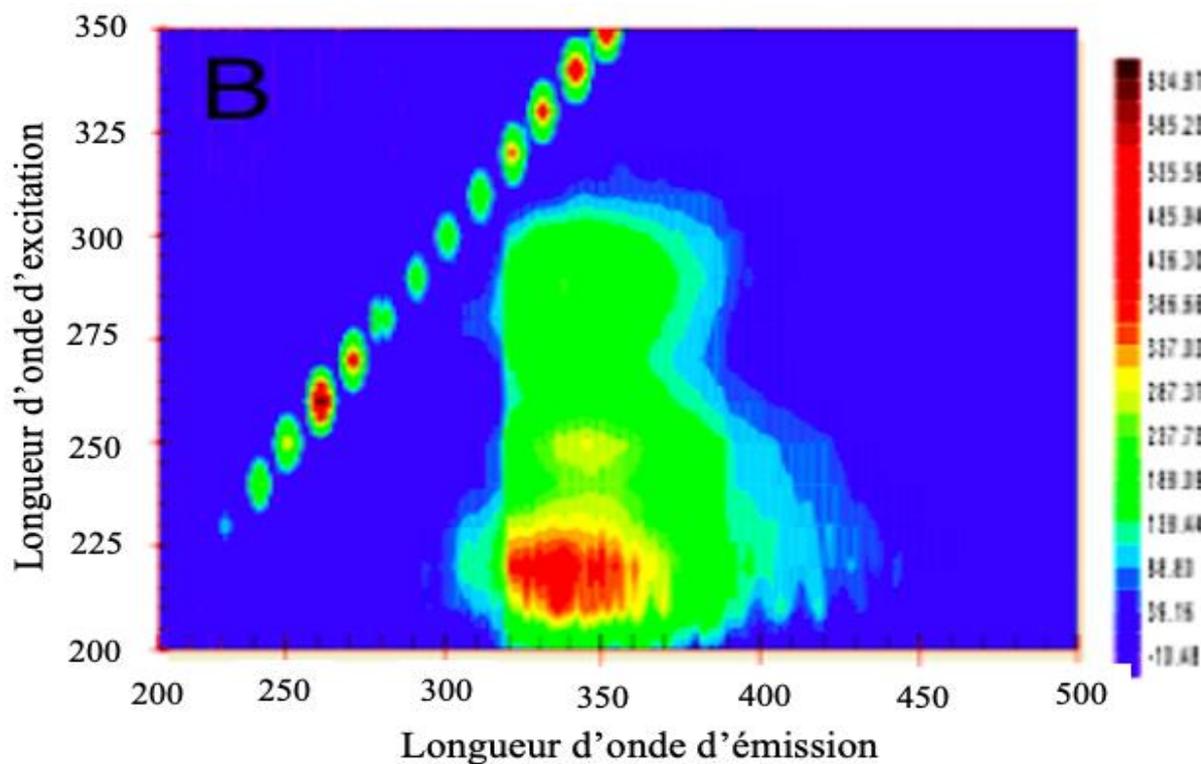


Figure III- 10 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de la CYP dans (B) : le méthanol au temps d'irradiation de 20 Secondes.

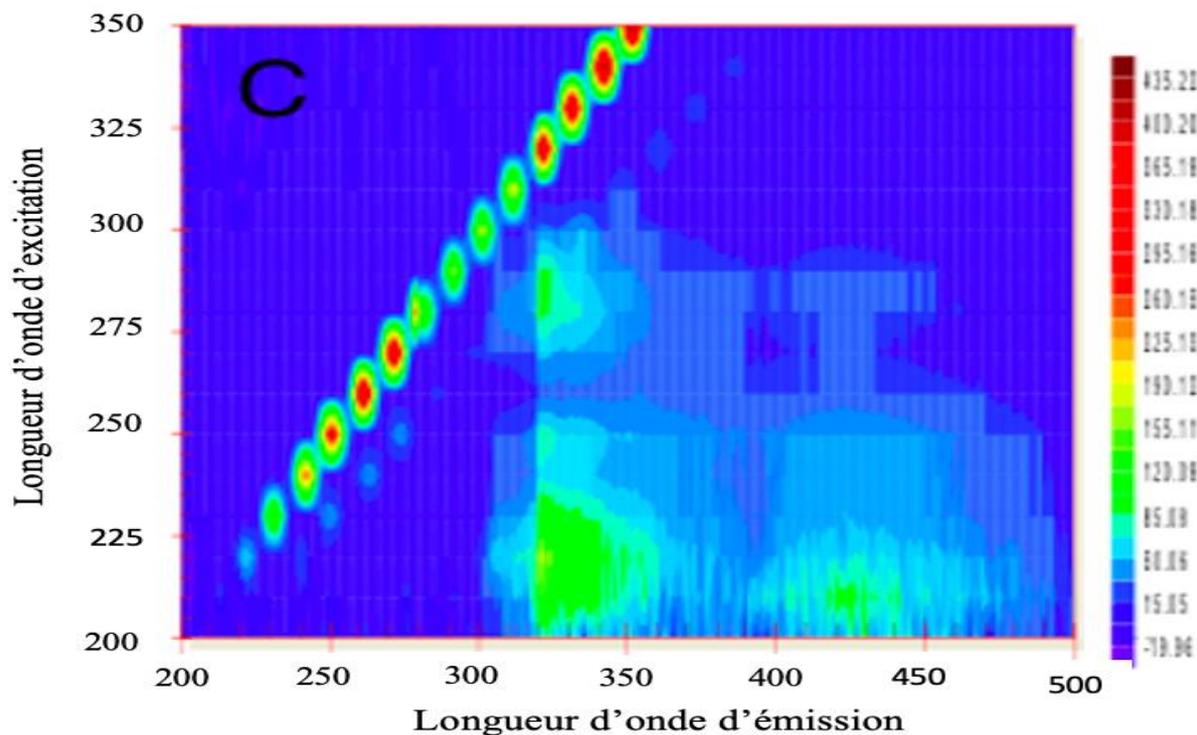


Figure III- 11 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de la CYP dans (C) : Eau pH (6) au temps d'irradiation optimal de 50 secondes.

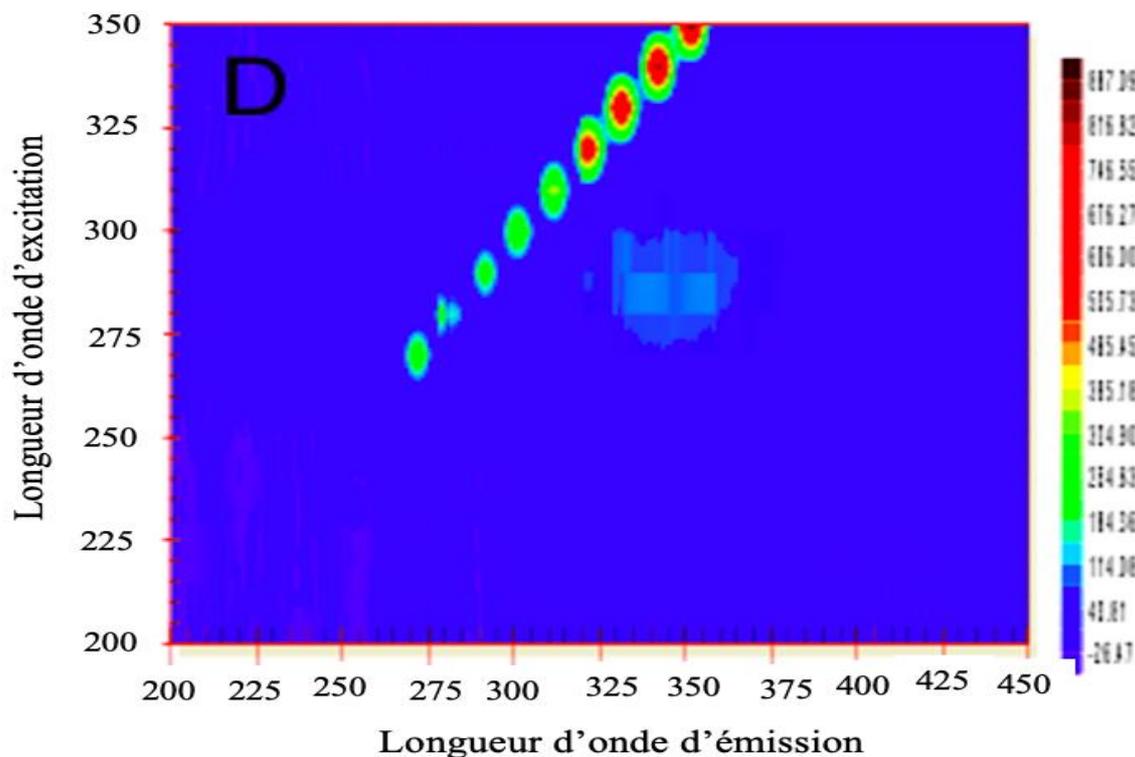


Figure III- 12 : Matrices d'excitation-émission de fluorescence 3 D de la CYP dans (A) : Mélange DMSO aux temps d'irradiation optimaux de 120 secondes.

III-3.2. Effet des solvants sur la fluorescence des molécules

De manière simultanée, la détermination de ces spectres 3D nous a permis d'obtenir l'enregistrement des spectres d'excitation et d'émission et les temps d'irradiation optimaux pour

chaque pesticide dans les divers solvants (eau, méthanol, mélange binaire eau/méthanol et DMSO). Comme on peut le voir, on a constaté que ces paramètres spectraux variaient de façon plus ou moins importante selon la nature du solvant. Et ces nombreuses différences constatées seraient dues à la composition de leur structure moléculaire et des interactions possibles avec le milieu (polarité du solvant).

En effet, l'eau et le méthanol étant des solvants protiques (ou protogènes), peuvent donc engendrer des liaisons de type Van Der Waals multipliant les interactions soluté-solvant et donc les transitions responsables de la fluorescence observée. De plus, ces deux solvants étant polaires, on peut en déduire d'après les interactions entre molécules polaires de KESSON que leur mélange serait aussi un solvant polaire. L'eau comme le méthanol possédant aussi des moments dipolaires non-nuls, peuvent trouver des orientations favorables pour maximiser l'attraction entre elles d'où les performances obtenues dans le mélange (eau/méthanol, 50/50, v/v) pour la CYP. Le DMSO est quant à lui un solvant de nature polaire et aprotique. Dans l'ensemble, on remarque une diminution de l'intensité de fluorescence dans le DMSO.

Ainsi, on peut en déduire, certes que la polarité du solvant a des effets profonds sur les propriétés spectrales de fluorescence, mais ici la proticité ou la combinaison polaire-protique aurait un effet beaucoup plus marquant sur la fluorescence des pesticides étudiés.

Par ailleurs, la nature du milieu (solvant) est un facteur important qui influe fortement sur la solubilité de l'espèce. Cette solubilité qui découle des interactions entre soluté et solvant [8], est rattachée à la structure moléculaire et en particulier à la polarité des liaisons chimiques de l'espèce à dissoudre. Elle dépend aussi des forces d'attractions intermoléculaires de Van der Waals. Et faisant référence à la règle empirique « polaire dissout polaire et apolaire dissout apolaire », on peut se faire une idée sur la polarité de chacun de nos pesticides et en même temps justifier la variation des intensités de fluorescence obtenues en fonction des solvants. Par conséquent, l'ACP et la FPD peuvent être considérés comme des molécules polaires. Cette polarité des néonicotinoïdes a été déjà mise en évidence par certains auteurs [9, 10]. En se basant sur cet argument et sur une autre thèse développée selon laquelle pour un $\log P_{ow} < 4,5$, le pesticide peut être considéré comme polaire [11]. Cela peut justifier la nature non polaire de la CYP dont la constante de partition octanol / eau est $\log P_{ow} = 5,8$ [12].

III-3.3. Effet du temps d'irradiation sur l'intensité PIF de l'ACP, du FPD et la CYP

Par leur présence dans les différents compartiments de l'environnement, les pesticides sont soumis à différentes réactions chimiques pouvant conduire à la destruction de leur matière active. Parmi ces réactions, la photolyse peut avoir lieu sous l'impact des rayons UV du soleil

et conduisant à la formation de sous produits. Cette situation est imitée dans cette étude en les soumettant aux rayons UV par irradiation grâce à des sources appropriées.

Ainsi, les réactions de photolyse de l'ACP, FPD et CYP ont été étudiées à température ambiante dans les différents milieux concernés, en suivant la variation du signal de fluorescence en fonction du temps d'irradiation aux longueurs d'onde maximales. Pour ce faire, on fixe une concentration du pesticide et fait varier le temps d'irradiation dans plusieurs solvants. On pourra remarquer dès lors une courbe typique de deux phénomènes alternatifs :

- une phase croissante synonyme d'une augmentation régulière du signal PIF qui atteint un maximum au temps optimal d'irradiation traduisant la formation d'un ou de plusieurs photoproduits fluorescents.

- une phase décroissante, montrant une baisse progressive du signal PIF nous renseignant sur la disparition du photoproduit formé et responsable de la fluorescence.

Pour l'ACP et le FPD très solubles dans l'eau, le pic maximal d'irradiation (temps optimal) y est obtenu à partir de 300 secondes d'irradiation et 90 secondes correspondant à la formation de leurs photoproduits respectifs. Et à partir de ces temps optimaux (t_{op}), on note une diminution progressive de l'intensité de fluorescence témoignant de l'extinction du photoproduit.

Pour la CYP, l'étude dans les trois solvants montre une intensité maximale avec le mélange eau-méthanol (50/50, v/v) puis avec l'eau à pH maximal et enfin le méthanol. Des études portant sur la photo dégradation de l'ACP et de la CYP ont obtenu respectivement des résultats similaires [7- 13].

Notons que dans tous les milieux étudiés, nous avons observé une augmentation du signal de l'intensité de fluorescence avec un temps optimal d'irradiation puis une diminution de l'intensité PIF (Fig III-13). D'après les résultats de l'ACP, il a été constaté que la photo dégradation suit une équation de pseudo-cinétique du premier ordre [13- 15].

Toutefois, il est important de souligner que la forme des courbes de variation de l'intensité en fonction du temps d'irradiation indique très probablement l'existence de deux réactions de photo dégradation distinctes.

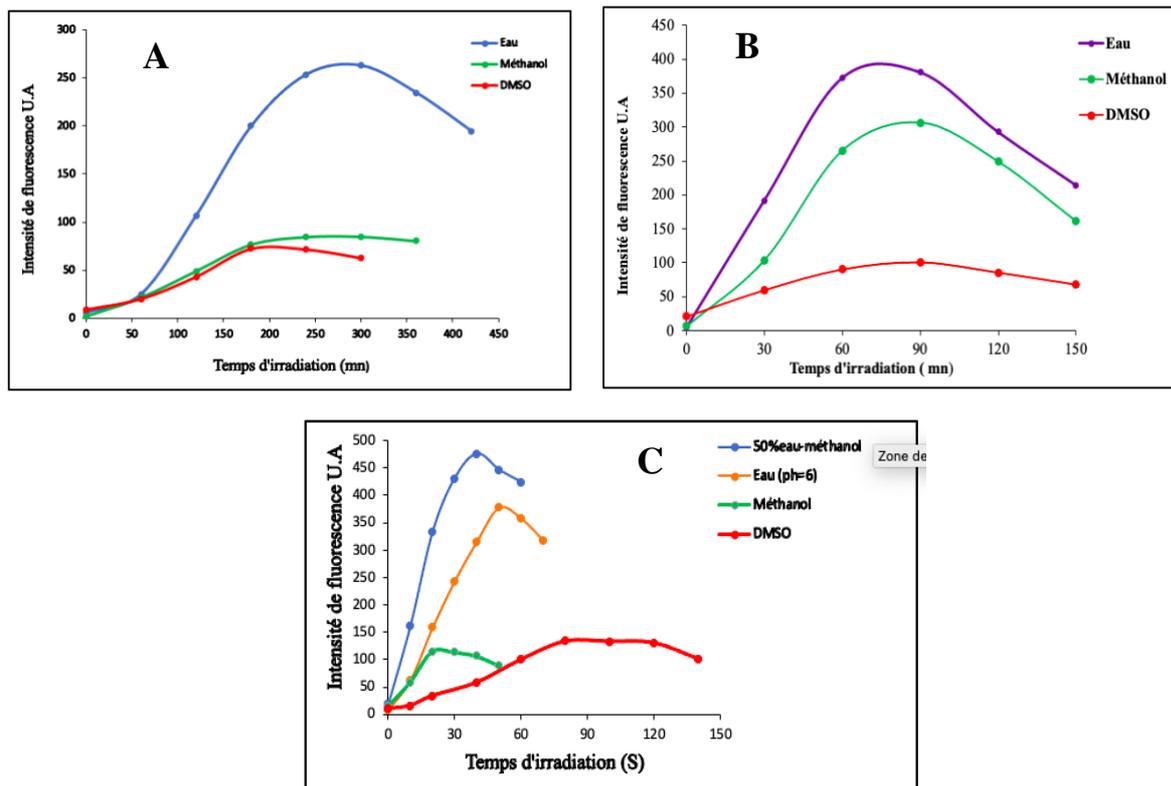


Figure III- 13 : Optimisation du temps d'irradiation pour la formation du photoproduit fluorescent de (A) : l'ACP, (B) : le FPD et (C) : la CYP.

III-3.4. Effet du pH sur l'intensité de fluorescence du PIF

La solubilité de la plupart des produits chimiques étant généralement mesurée en mg L^{-1} à des températures comprises entre 20 et 25 ° C et à des pH contrôlés. L'objectif est de déterminer si l'acidité ou la basicité ont un effet sur l'intensité de fluorescence du photoproduit formé. Pour ce faire une concentration fixe du pesticide a été prélevée, puis dosée avec des solutions d'acide chlorhydrique et d'hydroxyde de sodium à différentes concentrations. Ceci permettra de mettre en évidence la présence des groupes fonctionnels ionisables au sein des structures moléculaires pouvant être protonées ou déprotonées en fonction du pH du milieu [8].

Ainsi, à pH alcalin, les molécules sont ionisées et donc plus solubles dans les solvants polaires comme l'eau. En revanche, les molécules à pH bas ont une plus grande affinité pour les solvants non polaires. Ce qui justifierait les résultats de pH obtenus sur les différents pesticides étudiés.

En raisonnant en termes de structure moléculaire, celle de l'ACP (tableau I-2, page 16) est conforme à l'existence de deux sites de protonation. Sa structure pouvant être assimilée à une amine tertiaire ; les trois hydrogènes de l'amine sont substitués par trois groupements :

- un premier groupement nommé chlorure de benzène pouvant être considéré comme un groupement électro donneur ; sa présence sur l'amine diminue la polarité et l'acidité

- un deuxième groupement méthyl
- un troisième groupement cyanure (CN) électro attracteur qui augmente la polarité de l'amine par conséquent son acidité.

En milieu acide on note un maximum d'intensité pour une valeur de pH égal à 5 alors qu'en milieu basique, un maximum est observé pour un pH de 8 (Fig. III-14). Les travaux réalisés sur la décomposition de l'ACP en milieu aqueux ont démontré que le taux accroît avec l'augmentation du pH et la plus grande efficacité a été observée à pH 8,7 [18]. Pour le FPD dont la structure présente un groupement lactone (ester cyclique), une similarité est notée avec l'ACP qui présente aussi des groupes donneurs et accepteurs d'électrons. La lactone est très réactive aussi bien en milieu acide (HCl) qu'en milieu basique (NaOH). D'où les résultats de la FPD montrant une variation en milieu acide mais maximale en milieu basique (Fig. III-15). L'étude du FPD adsorbé sur les sites des colloïdes du sol par des interactions électrostatiques, des réactions d'échanges d'ions ou une complexation de surface, démontre que c'est un composé basique [19].

Pour l' α -CYP (Fig. III-16) l'intensité de fluorescence des photoproduits augmente très vite avec l'accroissement du pH et atteint un maximum à pH 6 puis s'en suit un palier de variation du pH jusqu'à pH 10 Sa structure atteste la présence d'une fonction ester, qui est aussi réactive en milieu acide qu'en milieu basique. Elle est stable dans les milieux légers, neutres et faiblement acides. La même valeur de pH a été trouvée dans l'étude sur la stabilité chimique de la CYP à différents pH de l'eau. Et la conclusion tirée de cette expérience est que les agriculteurs qui utilisent l'eau du canal devraient ajuster le pH à 6,00 avant d'être mélangée à la CYP [20]. L'étude sur la chiralité dans trois types de sol a démontré un optimum de dégradation à pH proche de 5, 8 [21]. D'autres études portant sur la comparaison des phases mobiles de ce dernier à ($50 \mu\text{g mL}^{-1}$) à différents pH (3,0-8,0) ont été testées par HPLC. Les résultats confirment qu'il y a une bonne réponse de la CYP à pH 7.0 [22].

On note tout au long de cette étude que le pH n'avait aucun effet sur la forme des spectres d'excitation et d'émission des pesticides.

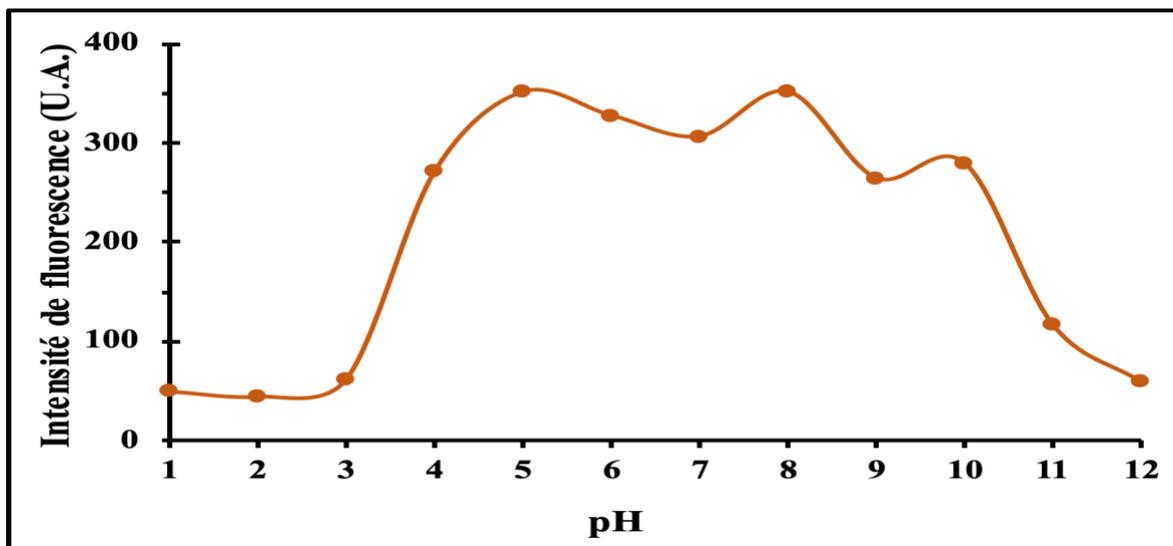


Figure III- 14 : Evolution de l'intensité PIF de l'ACP en fonction du pH du milieu.

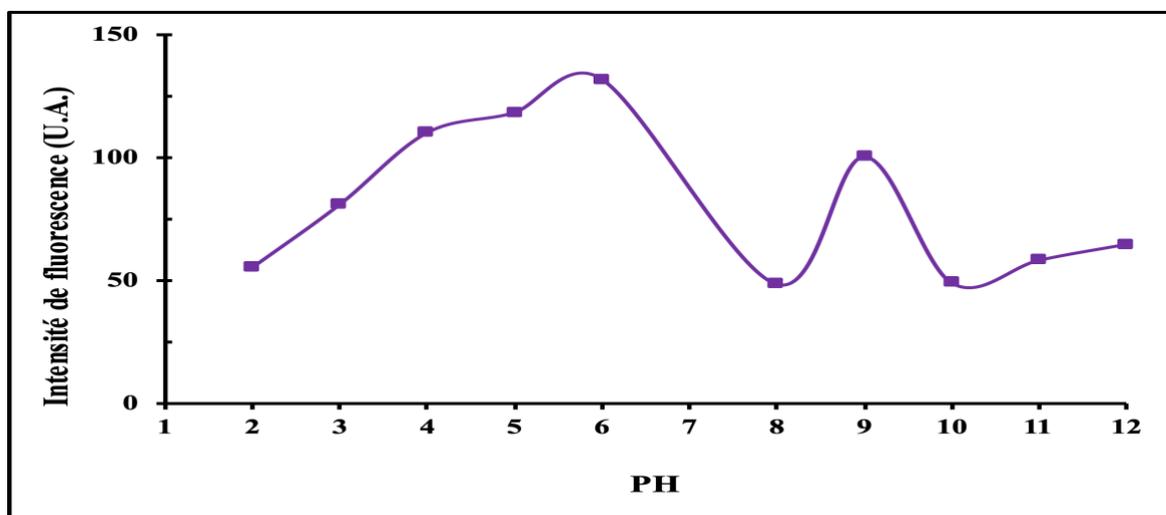


Figure III- 15 : Evolution de l'intensité PIF de la FPD en fonction du pH du milieu.

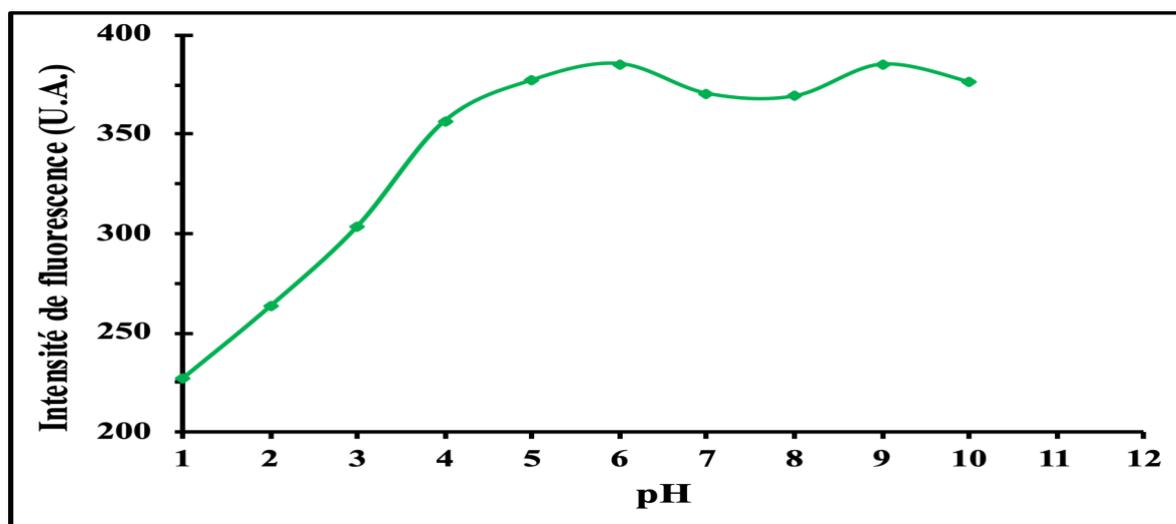


Figure III- 16 : Evolution de l'intensité PIF de la CYP en fonction du pH du milieu.

III-3.5. Effet du pourcentage d'eau sur l'intensité PIF

L'ACP et le FPD étant très solubles dans l'eau, l'analyse révèle que l'intensité de fluorescence augmenter faiblement et progressivement avec l'ajout d'eau dans le méthanol (Fig. III-17). Contrairement à l' α -CYP, qui possède une faible solubilité dans l'eau, on peut remarquer que le signal de fluorescence photo-induite augmente progressivement avec le pourcentage d'eau ajouté (de 0 à 50 %), puis décroît progressivement au delà d'un volume d'eau de plus 50 %.

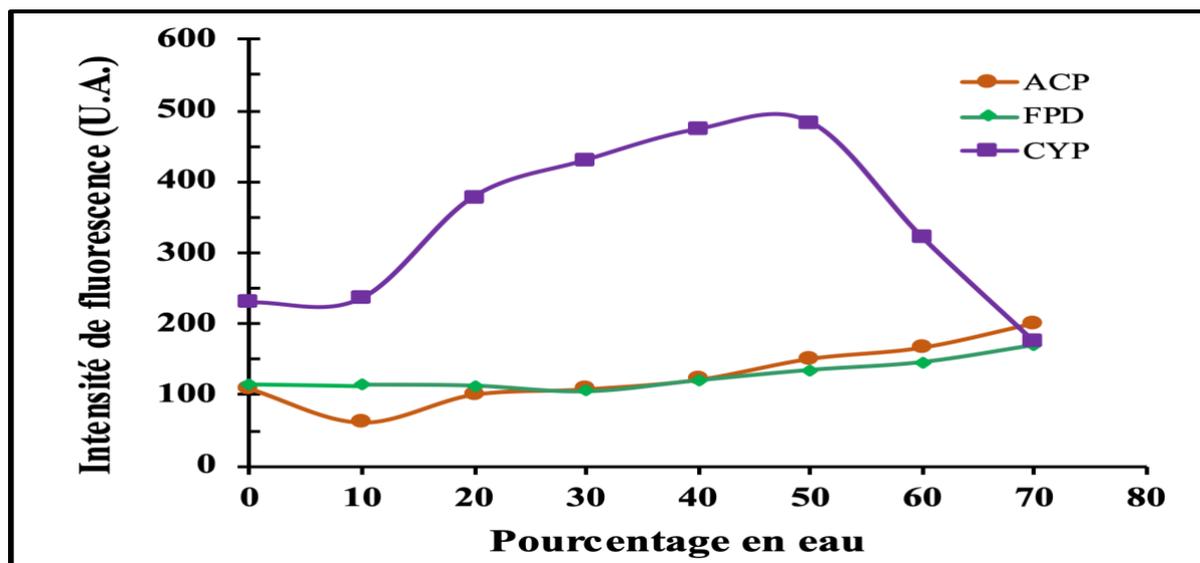


Figure III- 17 : Effet du pourcentage en eau sur l'intensité de fluorescence du PIF de : l'ACP, du FPD et de la CYP ($2\mu\text{g mL}^{-1}$).

Le mélange binaire eau-méthanol étant considéré comme polaire, on peut donc dire qu'une des explications de ce résultat expérimental peut être la séparation des états $n\text{II}^*$ et II II^* dans les solvants polaires.

En outre, il a été démontré sur la base d'études comparatives d'un certain nombre de molécules organiques avec des molécules conjuguées que le degré de délocalisation des électrons dans l'état excité le plus bas, peut être utilisé comme critère pour leur capacité de fluorescence [23].

Pour les applications analytiques, nous avons sélectionné par la suite le mélange binaire eau/méthanol (50/50, v/v) à pH 6 pour la CYP, dans l'eau à pH 8 pour l'ACP et à pH 9 pour le FPD. Ces conditions sont celles obtenues après optimisation des paramètres agissant sur la fluorescence

III-4. PROPRIETES SPECTRALES PIF DES PHOTOPRODUITS

Les résultats concernant les propriétés spectrales de ces pesticides (λ_{ex} , λ_{em} , et temps d'irradiation optimal) dans ces milieux différents sont présentés au tableau III-1. Comme on peut le voir, on a constaté que ces paramètres spectraux variaient de façon plus ou moins importante selon le milieu.

Pour les pesticides ACP et FPD, on observe l'apparition de deux bandes d'excitation à 230 nm et 300 nm avec une seule bande d'émission à 370 nm (Fig.III-18A-18B). Les mêmes résultats ont été confirmés dans le développement d'un système d'alerte précoce de surveillance de la qualité de l'eau sur site (EWWQMS) pour la quantification des pesticides dans les eaux naturelles par fluorescence et absorbance des pesticides dans les eaux naturelles [24].

Pour la CYP, on décèle dans le méthanol un petit déplacement de la longueur d'onde d'émission par rapport aux milieux aqueux (Fig. III-18C). Les longueurs d'onde maximales de l'excitation PIF étaient situées entre 220 et 300 nm, correspondant à des émissions de 322 et 428 nm dans les solvants à pH 6 et dans le mélange binaire eau/méthanol (50/50, v/v). Une étude a été faite sur sa détermination, en travaillant à la longueur d'excitation 220 nm, dans deux échantillons d'eau de rivière collectés dans différentes zones agricoles de la ville de Kerbala / Irak [22]. Un système semi-continu de surveillance de la fluorescence et de l'absorbance par matrice d'excitation-émission a démontré aussi des résultats similaires à des pics excitation/émission 246/480 nm et 390/480 nm [17].

Il faut noter que pour chacun des pesticides étudiés les allures des spectres dans les différents solvants sont proches. Il n'y a généralement pas de déplacement notable des longueurs d'onde, sauf de faibles déplacements bathochromes du pic vers 320-365 nm dans le cas de la CYP, quand on passe des solvants organiques au milieu aqueux.

La différence d'intensité peut être expliquée par une différence de polarité des solvants utilisés ; ce qui est surtout notée dans le DMSO pour les trois pesticides. La nature du solvant influe beaucoup sur la position de la bande d'absorption. Et quand la polarité du solvant diminue, on note un déplacement bathochromique vers les longueurs d'ondes plus grandes.

Pour plus de précision, une mesure d'absorbance effectuée montre une absorbance très élevée dans le DMSO (absorbe en dessous de 255 nm et sature au delà) d'où il produit moins en fluorescence.

Tableau III- 1 : Résumé des paramètres de fluorescence des PIF des pesticides dans les solvants organiques et en milieu aqueux.

Pesticides	Solvants	Temps optimal d'irradiation (s)	Longueurs d'onde d'excitation (nm)	Longueurs d'onde d'émission (nm)	
ACP	Eau	300	230/300	370	
	pH				
	Méthanol		225/300	345	
	DMSO	180	336	380	
FPD	Eau	90	230/300	370	
	pH				
	Méthanol	90	230/325	410	
	DMSO	120	270/318	392	
CYP	pH	40	220/250/285	322/428	
	Eau-MeOH (50-50) %	50			
	Méthanol	20			322
	DMSO	80			290

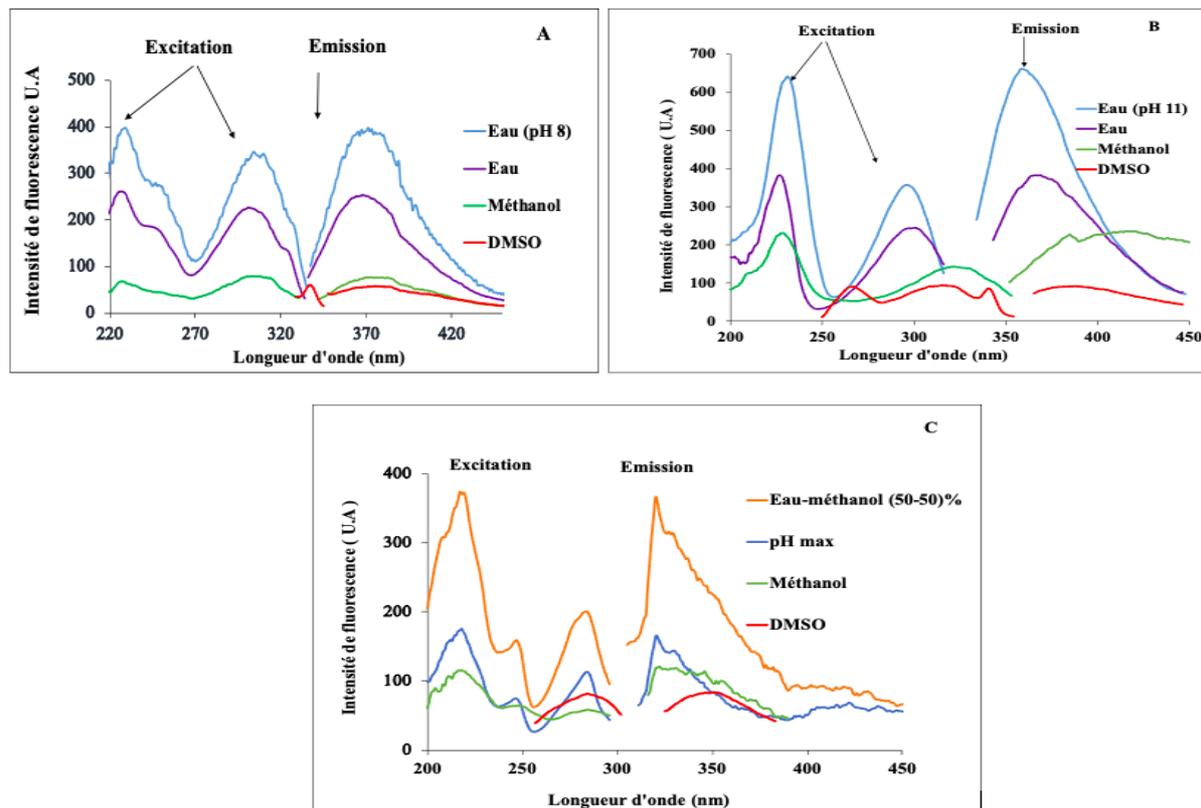


Figure III- 18 : Spectres d'excitation et d'émission de fluorescence du PIF de (A) : (ACP, de (B) FPD et de (C) CYP ($2 \mu\text{g mL}^{-1}$) aux temps optimaux d'irradiation dans les divers solvants.

III-5. PERFORMANCES ANALYTIQUES DE LA METHODE PIF

Les chiffres analytiques ont été obtenus par quantification des pesticides par la méthode PIF dans des conditions optimales d'analyse. Avec ces conditions définies ci-dessus, nous avons évalué les différents paramètres énoncés au niveau du tableau III-2 dans les différents solvants choisis.

Des courbes d'étalonnage linéaires de l'intensité du PIF en fonction de la concentration des pesticides ont été tracées aux valeurs analytiques λ_{ex} et λ_{em} en mesurant le signal de hauteur du PIF correspondant au temps d'irradiation optimal. La validation de la linéarité de ces courbes d'étalonnage a été vérifiée par une analyse de variance pour les trois pesticides.

En effet, avoir un coefficient de linéarité proche de 1 ne suffit pas pour valider la linéarité d'une droite. Tout d'abord une étude de graphique de résidus est nécessaire d'autant plus pour enlever les points outlier à éliminer. Une bonne droite d'étalonnage doit montrer une distribution aléatoire des résidus avec environ le même nombre de résidus positifs comme négatifs.

Et en général les points à éliminer doivent avoir un résidu supérieur à trois fois l'écartype des résidus. Ensuite l'analyse de la variance (ANOVA) s'impose, elle permet de détecter un manque d'adéquation de la droite.

Ces courbes d'étalonnage ont été obtenues sur une gamme dynamique linéaire d'environ un à trois ordres de grandeur selon le pesticide et le solvant (de 8-2700 ng mL⁻¹ pour ACP, 8-2400 ng mL⁻¹ pour le FPD et 30-2000 ng mL⁻¹ dans CYP) (Fig. III-19).

Les valeurs des limites de détection (LD) ont été calculées sur la base d'une concentration de pesticides donnant un rapport signal/bruit (S/N) de 3 d'après l'IUPAC (tableau III-2). En fonction du solvant on note des valeurs de LD variables, allant des valeurs moyennement élevées de 12,10 et 26,07 ng mL⁻¹ dans l'eau distillée et le méthanol, respectivement, à une valeur plus faible de 6,20 ng mL⁻¹ dans une solution à pH 8 pour l'ACP. Puis ont été trouvées des valeurs de détection situées entre 8,45 et 9,02 ng mL⁻¹ en solution à pH 6 et dans le méthanol, respectivement à une valeur plus faible à 4,27 ng mL⁻¹ dans le pourcentage eau-méthanol (50/50, v/v) pour la CYP. Et le FPD sera détecté avec des valeurs de 8 et 16,70 ng mL⁻¹ dans l'eau distillée et le méthanol respectivement, à une valeur plus basse obtenue en milieu basique de pH 9 étant égale à 6,55 ng mL⁻¹. Les limites de quantification (LQ) obtenues par un rapport S/B de 10 (d'après IUPAC) ont été calculées dans ces divers solvants.

Et la linéarité de ces droites de calibration a été validé par des analyses de variance (ANOVA) (tableau III-3).

Et dans l'ensemble, la variance de regression (V_{REG}) est supérieure à la variance résiduelle (V_{RES}) avec un P value $\leq 5\%$, montrant que la regression était significative (ANOVA 1).

En plus, on remarque que la variance due au manque d'ajustement (V_{LOF}) n'était pas significativement supérieure à la variance due à l'erreur pure expérimentale (V_{PE}) (P value $> 5\%$) (ANOVA 2).

A cause des nombreux problèmes environnementaux et mêmes sanitaires causés par les pesticides, différentes méthodes analytiques ont été utilisées pour quantifier leurs résidus dans les produits agricoles. Dès lors nous avons comparé nos résultats avec ceux trouvés dans la littérature. Cette méthode de fluorescence a également été appliquée avec succès pour détecter l'ACP dans des échantillons d'eau (LD = 8,3 ng mL⁻¹) [21], de pommes et de fraises avec des taux de récupération variant de 89,6 à 97,9 %, et des écarts types relatifs compris entre 1,6 et 2,9 % (n= 5) [28].

Par chromatographie liquide haute performance (HPLC), des limites de détection et de quantification de l'ACP étaient de l'ordre de $0,015 \mu\text{g mL}^{-1}$ et de $0,030 \mu\text{g mL}^{-1}$ dans le sang [26].

Des tests immunologiques liés aux enzymes tels que (ELISA) ont été largement utilisés pour la détection des résidus de l'ACP dans des échantillons de fruits et légumes (limite de détection $0,053 \text{ ng g}^{-1}$) [27]. Eiki Watanabe et al ont établi une méthode simple et rapide de détection des résidus d'ACP dans les échantillons de cultures en comparant une méthode d'extraction à base d'eau et de solvant organique combinée à la méthode ELISA [28]. La méthode analytique sans solvant organique proposée permettrait d'obtenir une limite de détection de $0,015 \text{ ng mL}^{-1}$ contre $0,16 \text{ ng mL}^{-1}$ dans les solvants organiques [28].

Un nouveau système d'injection de flux à fluorescence photo-chimiquement induite (FIA-PIF-SMF), combiné à l'adsorption sur surface solide a été utilisé pour la détermination de pesticide benzoyl urée en présence de deux tensio actives d'hexadécyl tri-méthyl ammonium (HTAC) et dodécylsulfate de sodium (SDS). Des valeurs statistiques des limites de détection suggèrent que l'utilisation de HTAC ($\text{LD} = 0,13 \mu\text{g mL}^{-1}$ dans le système FIA-PIF-SMF produit de meilleurs résultats que le système SDS ($0,22 \mu\text{g mL}^{-1}$) [3].

L'estimation des résidus du FPD a été effectuée en utilisant un système de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) avec une limite de détection (LD) et de quantification (LQ) de $0,005 \mu\text{g mL}^{-1}$ et $0,05 \mu\text{g mL}^{-1}$ respectivement [29].

L'étude sur différents sols par HPLC a permis de détecter des résidus de FPD dans la fraction de lixiviation du sol sableux ($0,08 \mu\text{g mL}^{-1}$) [9].

On peut remarquer que dans tous les solvants et pour tous les pesticides étudiés les coefficients de corrélation (r^2) sont tous proches de l'unité et les déviations standard relatives (DSR) sont inférieures à 10 %. Ceci témoigne de la bonne précision et répétabilité de nos mesures.

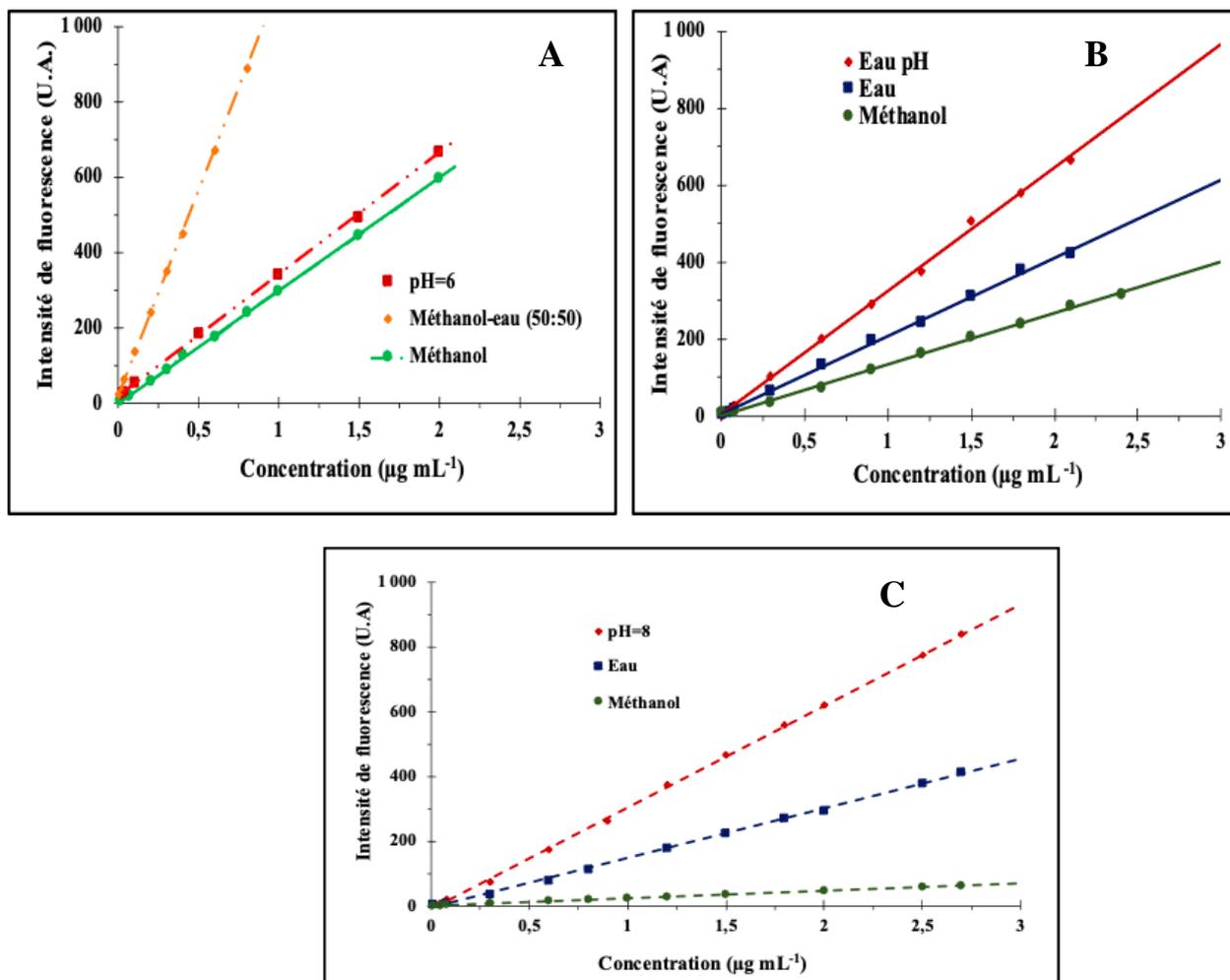


Figure III- 19 : Droites d'étalonnage pour la détermination de : (A) CYP, (B) PFD et (C) ACP en PIF classique dans différents solvants.

Tableau III- 2 : Performances analytiques des PIF de l'ACP, FPD et de la CYP dans les milieux aqueux et dans les solvants organiques.

Pesticides	Solvants	Pentes	Ord. Origine	r^2	DL (ng mL ⁻¹)	LD (ng mL ⁻¹)	LQ (ng mL ⁻¹)	DSR
Acétamipride	Eau	153,59	-6,7812	0,998	8-2700	12,10	36,28	0,39
	Eau (pH 8)	313,76	-9,0518	0,999	8-2700	6,20	18,60	0,13
	Méthanol	22,482	+0,6682	0,999	50-2700	26,07	78,23	0,82
Flupyradifurone	Eau	203,79	-3,9997	0,998	8-2100	8,00	24,07	0,17
	Eau (pH 9)	321,53	+3,2245	0,997	8-2100	6,55	19,64	0,13
	Méthanol	133,16	-0,0356	0,998	8-2400	16,70	50,11	0,37
Alpha-cyperméthrine	Eau (pH 6)	323,79	15,891	0,999	30-2000	8,45	28,19	0,3
	Méthanol	298,02	0,0761	0,999	30-2000	9,02	30,08	0,5
	Eau-Méthanol (50% Eau)	1091,3	17,729	0,999	5-800	4,27	12,82	0,37

Tableau III- 3 : Analyse de la variance 1 et 2 dans différents solvants des pesticides (acétamipride ; flupyradifurone et l'alpha-cyperméthrine).

		Acétamipride	Flupyradifurone	Alpha-cyperméthrine
		Solvants		
		pH 8	pH 9	Méthanol-eau (50 :50) (v : v)
ANOVA 1	V _{REG}	353769,219	549922,6819	285593,4225
	V _{RES}	503,9229	1403,4577	1452,7956
	P value	0,000	0,000	0,000
ANOVA 2	V _{LOF}	195,108	192,445	1702,69
	V _{PE}	1183,09	1306,39	2693,04
	P value	0,9904	0,9953	0,7422

V_{REG} : Variance de regression ; V_{RES} : Variance résiduelle ; V_{LOF} : Manque d'adéquation

V_{PE} : variance à l'erreur pure

P value : Probabilité de la valeur

III-6. APPLICATIONS ANALYTIQUES

Pour évaluer l'applicabilité de la méthode PIF, nous avons proposé de faire l'analyse quantitative sur des échantillons d'eaux de rivière, de robinet, de puits et de céanes prélevées dans la zone des Niayes. Ces échantillons sont conservés dans des flacons ambrés. Leurs purifications commencent par une filtration à travers des disques de diamètre 0,45 µm dans le but d'éliminer les interférents en suspension pour ensuite les purifier par extraction en phase solide afin d'éliminer ceux dissouts. Nous avons par la suite mesuré l'intensité PIF de ces échantillons d'eau purifiée pour s'assurer de l'absence définitive d'espèces interférentes. Nous avons utilisé la procédure d'addition standard expliquer dans le chapitre 2, afin de déterminer les effets de matrice.

Ensuite, elle a été appliquée sur la CYP, dans l'eau du robinet et de céane (Fig. III-20), puis sur l'ACP dans l'eau de puits et du robinet (Fig.III-21) et sur le FPD dans l'eau de céane et de puits (Fig.III-22). Et les résultats montrent des valeurs maximales d'admissibilité des pourcentages moyennes de récupération de l'ACP, du FPD et de la CYP satisfaisantes (Fig.III- 23).

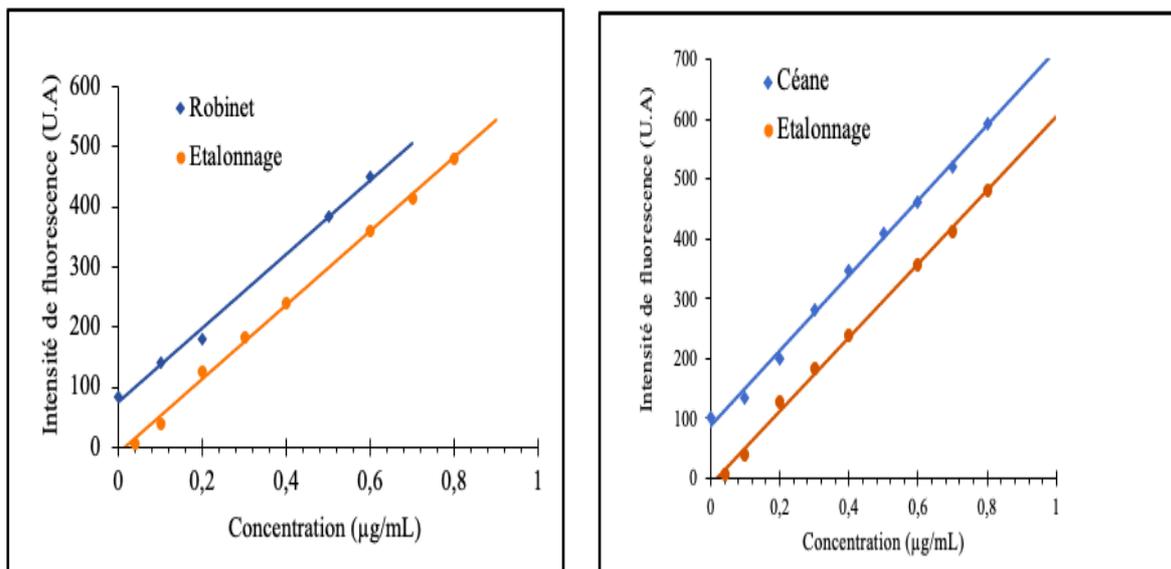


Figure III- 20 : Droites d'étalonnage et d'addition standard de la CYP dans l'eau de céane et dans l'eau de robinet.

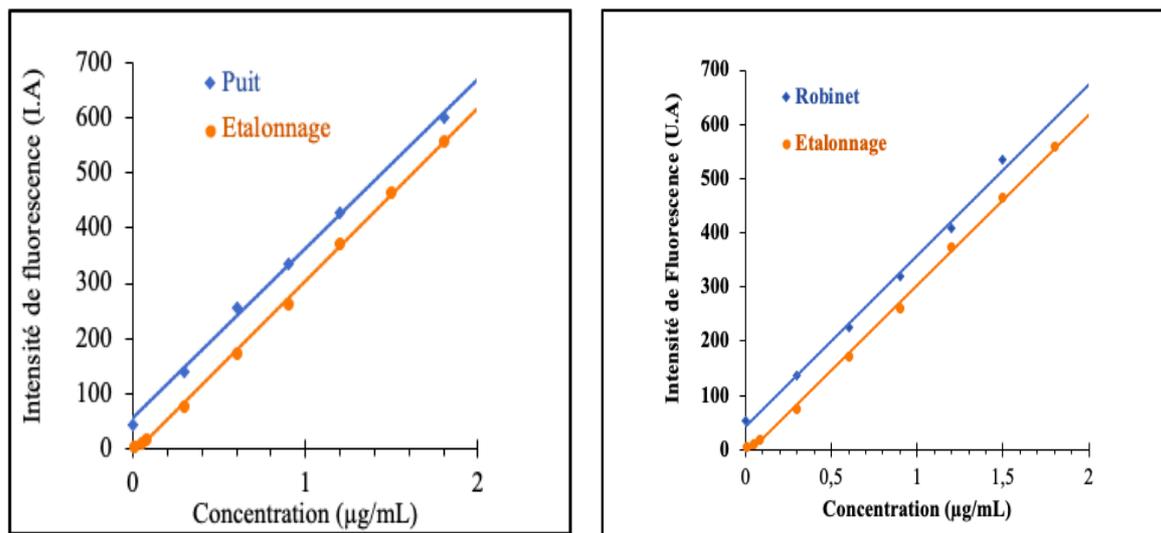


Figure III- 21 : Droites d'étalonnage et d'addition standard de l'ACP dans l'eau de puit et dans l'eau de robinet.

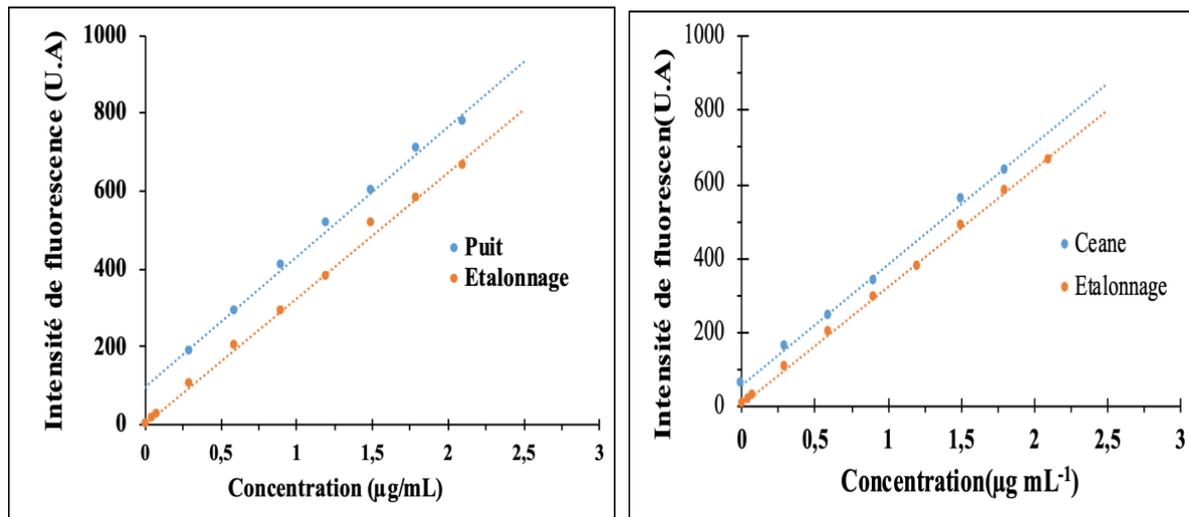


Figure III- 22 : Droites d'étalonnage et d'addition standard de la FPD dans l'eau de puit et dans l'eau de céane.

III-6.1 Détermination des pourcentages de récupération

Les pourcentages de récupération ont été déterminés en faisant un rapport de la concentration trouvée sur celle ajoutée grâce aux courbes d'addition standard établies ci-dessus. On note que les pourcentages de récupération obtenus pour les pesticides aussi bien par la méthode d'addition standard que par la procédure de fortification directe sont satisfaisants, ce qui prouve l'efficacité de l'extraction. Selon le pesticide, la procédure, et le type d'échantillon, les valeurs moyennes des pourcentages de récupération de l'ensemble des pesticides quantifiés respectent l'intervalle défini par l'IUPAC c'est-à-dire $85 < PR < 120 \%$ (Fig.III-23). Les déviations standards relatives sont inférieures à 10% et témoignent de la répétabilité de nos mesures.

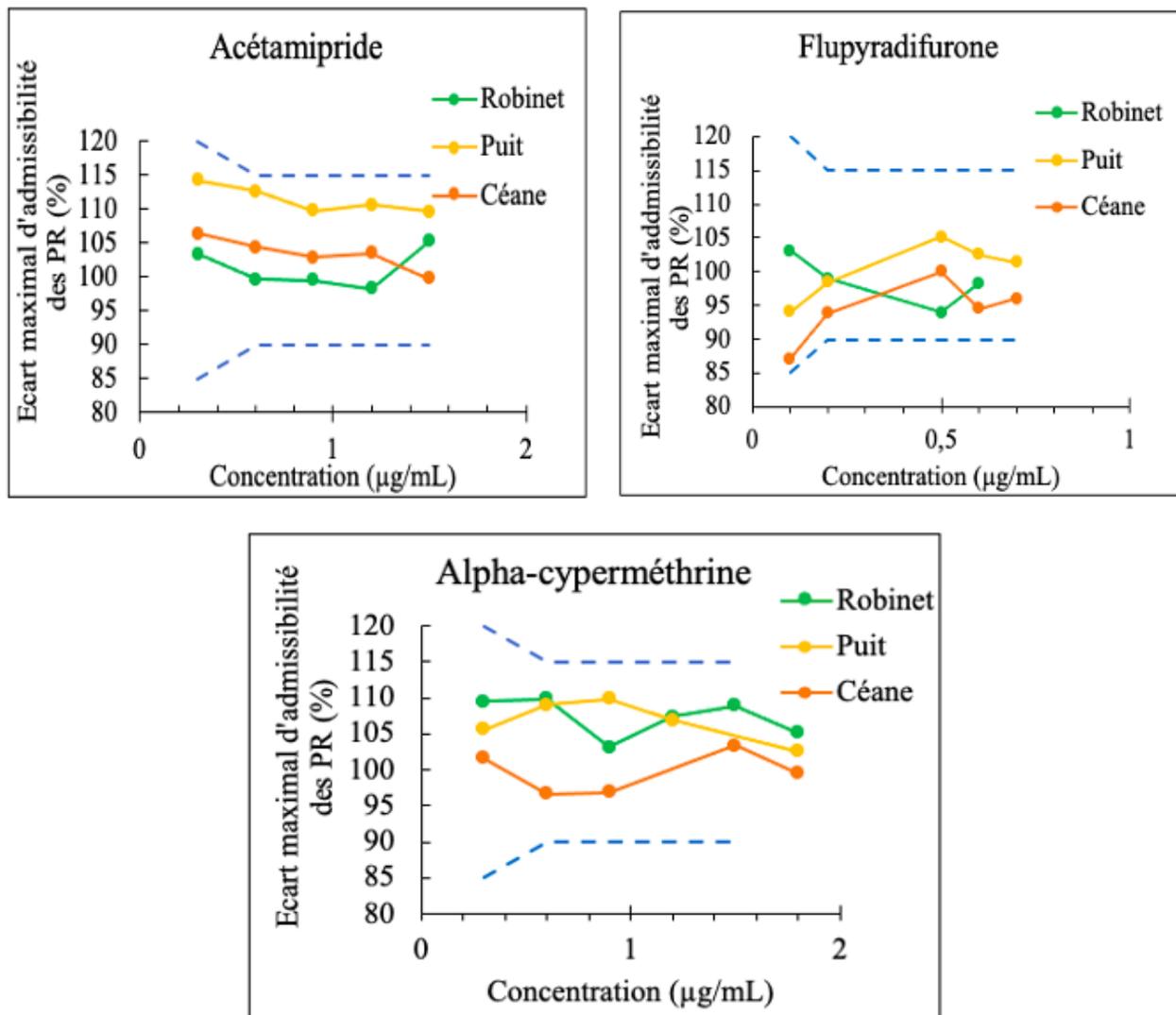


Figure III- 23 : Valeurs maximales d'admissibilité des pourcentages moyennes de récupération de l'ACP, du FPD et de la CYP.

III-7. ÉTUDE D'INTERFERENCES MATRICIELLES

Nous avons choisi comme zone d'étude les Niayes, une zone à vocation agricole dont plusieurs pesticides sont utilisés pour la protection des cultures. En raison de cette utilisation simultanée et variée, nous avons jugé nécessaire d'évaluer l'effet d'interférence matricielle.

De même, l'effet de quelques sels (NaCl , CaCl_2 , KNO_3 et $\text{FeNH}_4(\text{SO}_2)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) susceptibles d'être présents dans le milieu sur le signal PIF des pesticides a été évalué. Des concentrations de pesticides relativement au-dessus des limites de quantification ont été fixées (200 ng mL^{-1}) pour mieux cerner l'effet de ces ions sur la quantification. Les limites de tolérance (tableau III-4) de ces ions sur la détermination du signal PIF ont été déterminées en tenant en compte d'une variation du signal de $\pm 5\%$.

Rappelons que la limite de tolérance de l'espèce interférente est définie comme étant la limite de concentration pour laquelle le pourcentage de variation du signal PIF de l'ACP, CYP et FPD ne dépassant pas $\pm 5\%$.

Tableau III- 4 : Étude d'interférences avec quelques espèces pouvant être présentes dans la matrice.

[Espèce] (ng/ml)	Interférence avec PIF-ACP		Interférence avec PIF-CYP	
	Gamme testée (ng/mL)	Limite de Tolérance (ng/mL)	Gamme testée (ng/mL)	Limite de Tolérance (ng/mL)
Na ⁺ Cl ⁻	130 – 3740	650	130 – 3900	650
Ca ²⁺ 2Cl ⁻	130 – 3740	260	130 – 3900	1300
K ⁺ NO ₃ ⁻	6,5 – 130	26	1,62 – 65	6,5
Fe ³⁺ NH ₄ ⁺ 2SO ₄ ²⁻	3,25 – 390	13	0,81 – 65	3,3
PIF-ACP	-----	-----	16,1 – 3220	805
PIF-CYP	23,2 – 696	46,4	-----	-----

On peut remarquer que l'ajout des sels de NaCl et CaCl₂ conduit à une exaltation lente et faible du signal PIF (Fig.III-24). Les limites de tolérance relativement élevées pour les deux pesticides (supérieures à 260 ng mL⁻¹) ont été trouvées et sans déformation notable de la nature des spectres d'excitation et d'émission. Pour ces deux types de sels, nous notons la présence de l'ion chlorure réputé pour son effet de quencheur de fluorescence. Ceci permet de déduire que l'exaltation du signal PIF pourrait être due aux interactions électrostatiques entre les cations Na⁺ et Ca²⁺ avec le photoproduit formé augmentant sa solubilité et ainsi multiplierait les transitions électroniques $\pi-\pi^*$ avec comme conséquence l'exaltation du signal PIF.

En revanche, dans le cas du Nitrate de potassium (KNO₃), on note une inhibition rapide et significative du signal PIF (Fig. III-25) avec modification même de la nature du spectre dans le cas du sel de Mohr. Ceci se traduit par des limites de tolérance relativement basses pour ces deux sels, inférieures à 26 ng mL⁻¹ dans les deux cas de pesticides, soit 10 fois moins que dans le cas du NaCl et du CaCl₂. Ceci peut être dû aux interactions multiples qui peuvent survenir dans le milieu entre les ions NO₃⁻, NH₄⁺ et SO₄²⁻ avec les molécules d'eau ou leur réaction avec le photoproduit diminuant ainsi considérablement les interactions PIF-solvant et par conséquent le signal PIF.

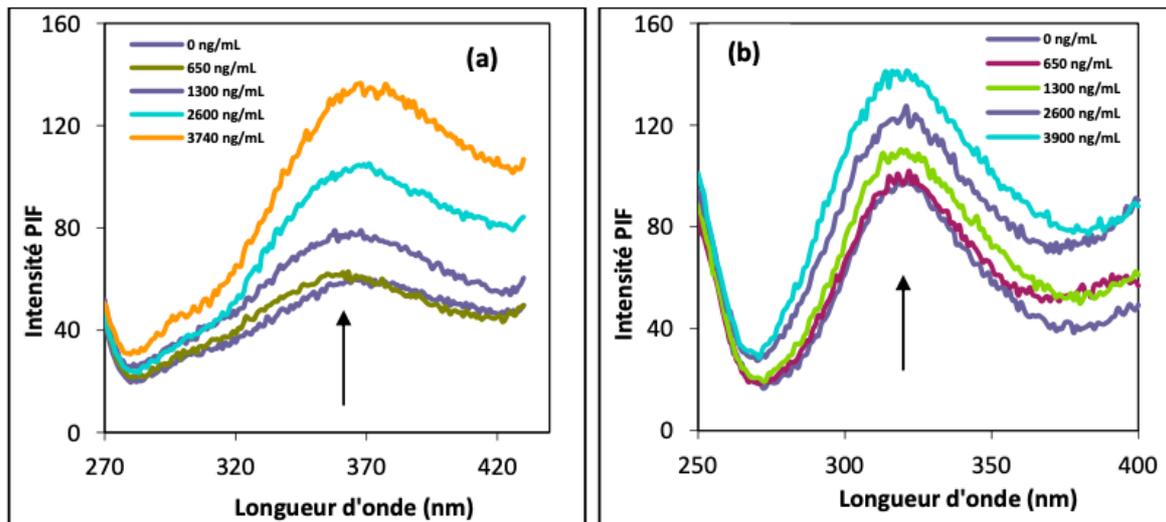


Figure III- 24 : Effet de l'ajout de NaCl sur le signal PIF du ACP (a) et du CYP (b) (0,2 µg/mL) en milieu aqueux.

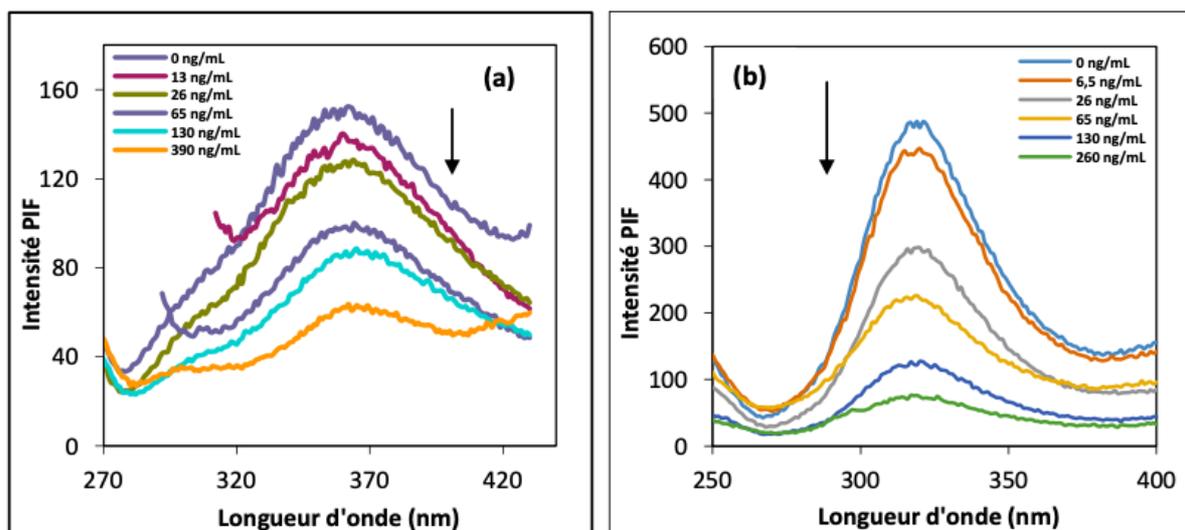


Figure III- 25 : Effet de l'ajout de KNO₃ sur le signal PIF du ACP (a) et du CYP (b) (1 µg/mL) en milieu aqueux.

Nous avons également évalué l'effet de la présence des photoproduits d'un des pesticides sur la détermination du PIF de l'autre (Fig. III-26). L'augmentation de la concentration du PIF-ACP (Fig. III-26 a) affecte le signal PIF-CYP de manière significative au-delà de 805 ng mL⁻¹. Le constat est que l'ajout de concentrations croissantes du PIF-ACP engendre l'apparition du PIF-ACP visible à la longueur d'onde de 370 nm enveloppant ainsi le signal du PIF-CYP qui sortait à 320 nm. Cependant, l'ajout du PIF-CYP (Fig. III-26 b) affecte le signal du PIF-ACP à partir de 116 ng mL⁻¹ avec une forte exaltation du signal sans modification du spectre et pouvant ainsi induire à une baisse de la LD, et donc à une sous-évaluation du pesticide en question.

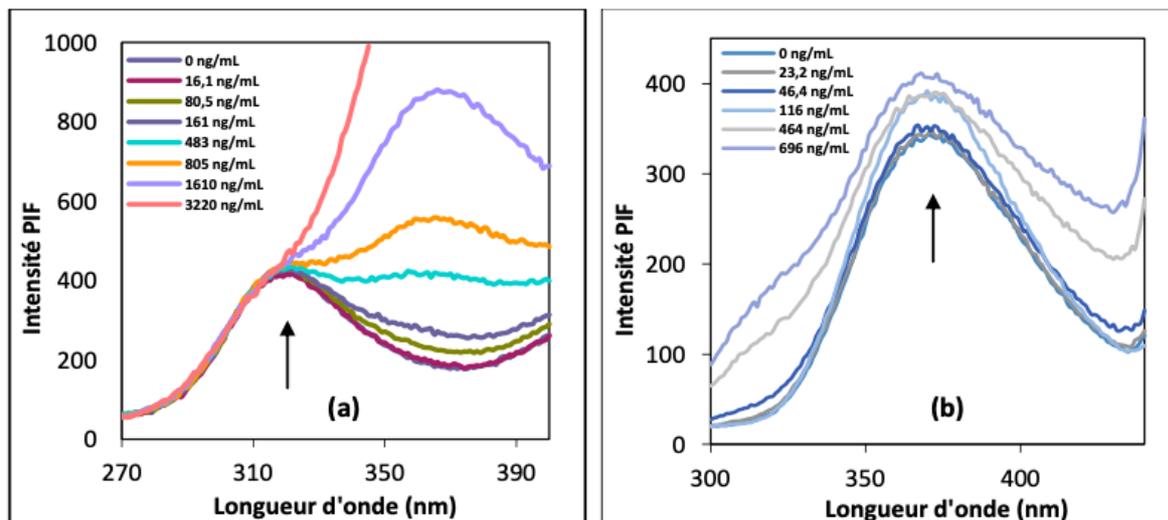


Figure III- 26 : Effet de l'ajout du PIF-ACP sur le signal PIF du CYP (a) et du PIF-CYP sur le signal PIF d'ACP (b) (1 µg/mL) en milieu aqueux.

III-8. ÉTUDE COMPARATIVE DES LAMPES AU MERCURE ET UV-C GERMICIDES SUR LA FLUORESCENCE PHOTO INDUITE (PIF) DE L'ACETAMIPRIDE ET DU FIPRONYL

Rappelons que cette méthode de fluorescence photo-induite est appliquée pour la détermination de composé non fluorescent. Cependant elle utilise généralement l'irradiation UV d'une lampe à décharge à vapeur de mercure à haute pression pour créer des composés fluorescents photo-induits, qui sont ensuite quantifiés par spectroscopie de fluorescence. Cependant, ces lampes à mercure nécessitent une alimentation électrique à haute tension et peuvent accidentellement provoquer des chocs électriques et la libération de vapeurs de mercure.

Comme alternative, nous avons évalué la performance de nouvelles lampes germicides UV-C. La méthode de fluorescence photo-induite (PIF) est utilisée pour transformer par irradiation UV des composés non fluorescents en photoproduits hautement fluorescents.

La méthode PIF est souvent utilisée pour analyser les pesticides dans les eaux naturelles, c'est-à-dire : les insecticides, les herbicides, et d'autres pesticides [30- 35] avec des limites de détection comprises entre 1 et 25 ng mL⁻¹. Cependant, si la méthode est efficace, ses principaux inconvénients proviennent de l'utilisation d'une lampe à décharge à vapeur de mercure haute pression (HPHgV) pour obtenir une irradiation UV suffisante. Tout d'abord la protection en verre autour de la lampe doit être retirée pour laisser passer les UV.

Il est donc dangereux de l'utiliser et peut parfois provoquer des chocs électriques accidentels.

D'autre part, ce type de lampe nécessite un transformateur d'alimentation pour obtenir une haute tension de 380 V, et un ballast pour l'allumage ; tout ceci entraîne des coûts supplémentaires. Troisièmement, en cas de bris accidentel de la lampe, cela peut conduire à l'inhalation de vapeur de mercure. Une alternative aux lampes HPHgV est désormais possible avec les nouvelles lampes germicides UV-C. Ces lampes fluorescentes au mercure à basse pression offrent des avantages importants. Elles ont un faible coût, utilisent une alimentation électrique standard (220 ou 110 V), ce qui réduit le risque de chocs électriques. Enfin, elles contiennent une quantité réduite de mercure, ce qui réduit le risque d'inhalation accidentelle de vapeur de mercure. Comme ces nouvelles lampes germicides UV-C n'ont jamais été utilisées pour la méthode PIF, nous présentons dans cette partie une étude comparative.

Les propriétés spectrales des deux lampes sont comparées, ainsi que les résultats obtenus pour la détermination des pesticides fipronil (FPN) et acétamipride (ACP) par la méthode PIF dans les eaux naturelles.

III-8.1. Développement du dispositif expérimental des deux lampes

La chambre d'irradiation est un cylindre en PVC d'un diamètre de 16 cm et d'une hauteur de 24 cm (Fig. III-27). Pour l'irradiation HPHgV, la lampe de 90 W (sans son verre de protection) est disposée au centre de la chambre. La partie supérieure de la chambre est fermée par un cercle en PVC avec 6 trous permettant de placer les tubes de quartz à 5 cm de distance de la lampe. Pour l'irradiation UV-C, trois lampes de 15 W sont montées en triangle dans la chambre. La partie supérieure de la chambre est fermée par un anneau en PVC avec seulement 3 trous permettant de disposer les tubes de quartz à 4 cm de deux tubes adjacents.

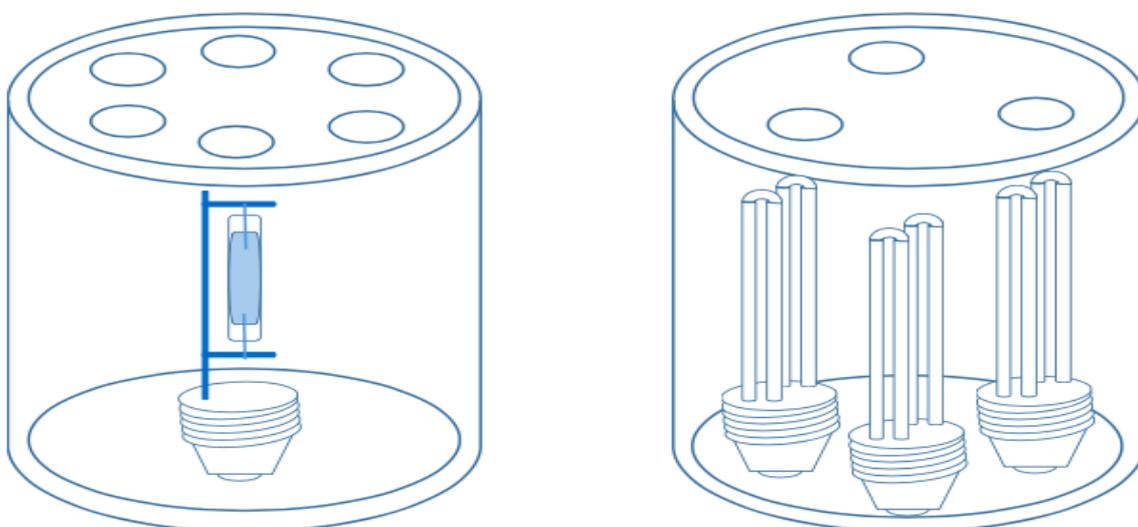


Figure III- 27 : Systèmes d'irradiation : au mercure et aux lampes germicides UV-C.

Les deux lampes présentent un spectre linéaire, pour une comparaison relative plus facile dans la figure III-28, la ligne la plus élevée de chaque spectre a été ajustée à 65 000 u.a., la valeur maximale de l'échelle du spectromètre. La lampe UV-C présente un nombre de raies plus faible que la lampe à mercure, de plus les principales raies d'émission du mercure sont présentes mais à une intensité plus faible. En revanche, la raie la plus efficace pour rompre les liaisons organiques à 254 nm, est onze fois plus intense dans le spectre UV-C (53 000 u.a.) par rapport à celle du mercure (4 700 u.a.).

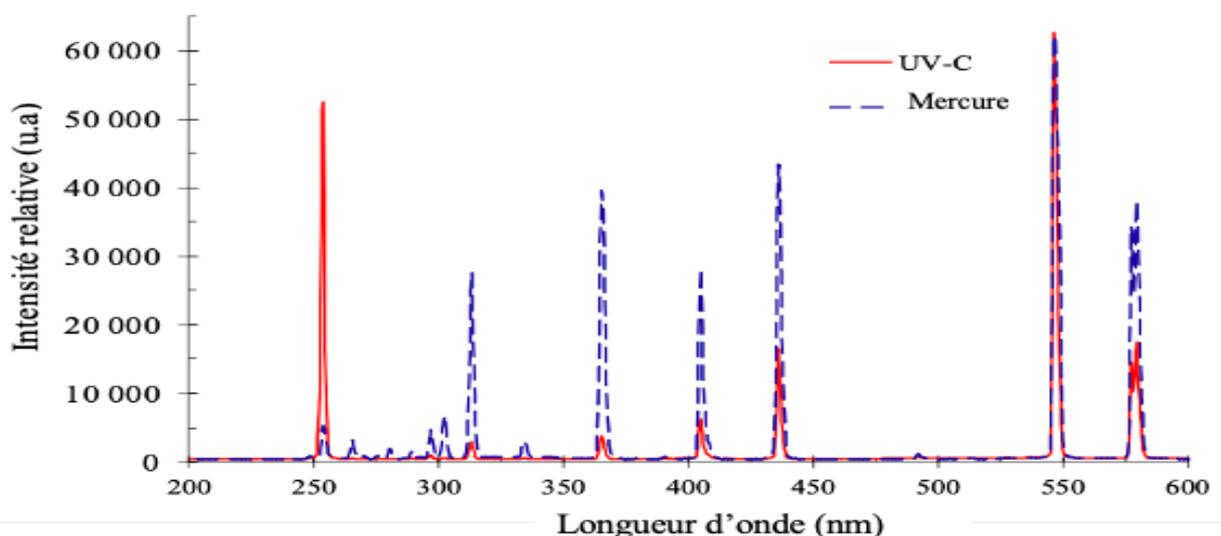


Figure III- 28 : Comparaison des spectres de la lampe à décharge au mercure et de la lampe fluorescente compacte UV-C.

III-8.2. Propriétés spectroscopiques

L'ACP présente deux bandes d'absorption intenses à 214 et 245 nm, tandis que les bandes d'absorption du fipronil (FPN) sont moins intenses à 223 et 285 nm (tableau III-5 et Fig. III-29).

Ces deux pesticides ont été choisis pour évaluer l'efficacité de la lampe UV-C dans une condition favorable à l'ACP qui a une absorbance intense de 0,153 à 254 nm et une condition défavorable pour le PIF qui a une faible absorbance de seulement 0,022 à la même longueur d'onde, tous deux à la même concentration de $2,0 \mu\text{g mL}^{-1}$ en solution aqueuse.

L'ACP et le FPN ne présentent aucune fluorescence native, alors que l'irradiation UV entraîne la formation de photoproduits fortement fluorescents. Des solutions aqueuses de 20 ml contenant $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ des pesticides ont été irradiées par les lampes UV-C. La fluorescence photo-induite émise par l'ACP présente deux bandes d'excitation (230 et 300 nm) et une bande d'émission (370 nm) ; tandis que celui du FIP a seulement une bande d'excitation (260 nm), et

une bande d'émission (470 nm), (Fig. III-30). Les mêmes spectres ont été obtenus après irradiation par la lampe Hg.

On peut noter que Lorent-Martínez et al. [32] ont détecté un photoproduit similaire en utilisant la méthode PIF sur une solution aqueuse de NaOH 0,01M.

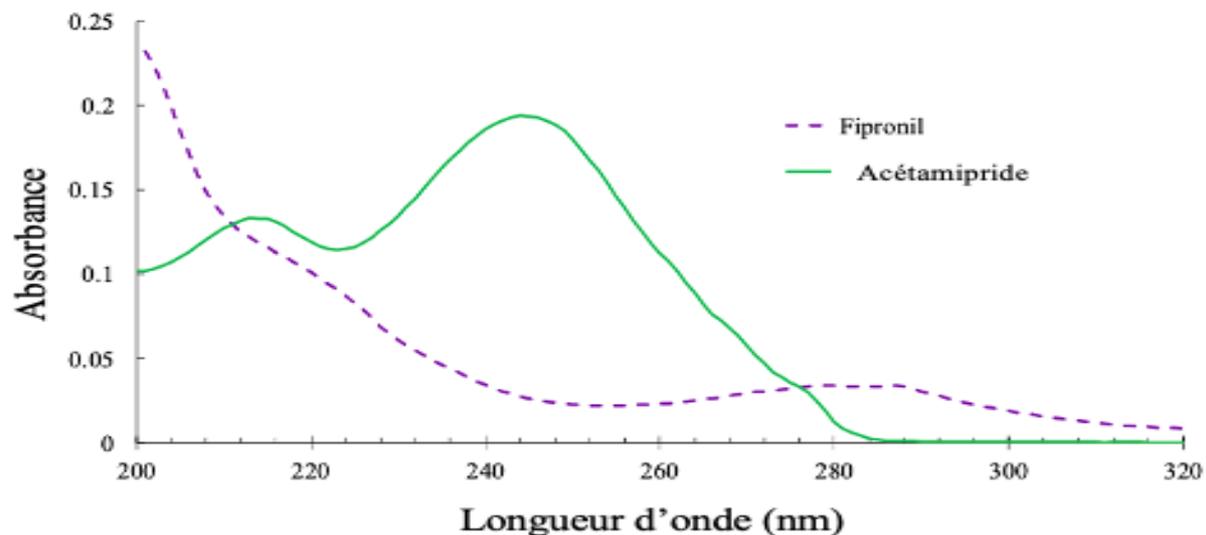


Figure III- 29 : Spectres d'absorption du FPN et de l'ACP ($2,0 \mu\text{g. mL}^{-1}$) en solution aqueuse.

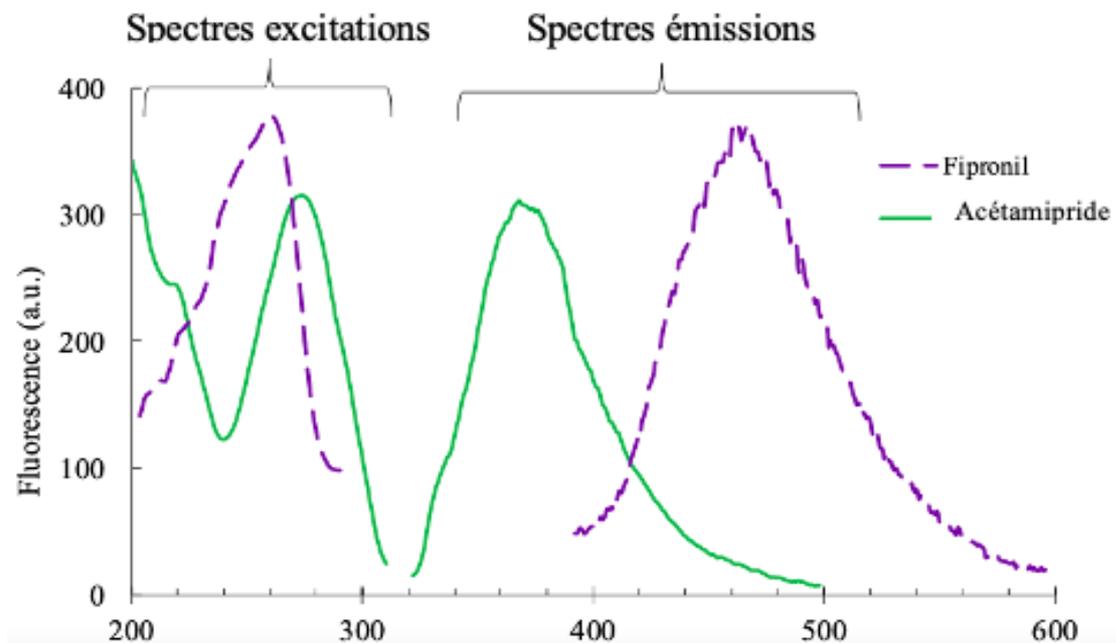


Figure III- 30 : Spectres d'excitation et d'émission du PIF du FPN et de l'ACP irradié avec la lampe UV-C.

Tableau III- 5 : Propriétés de fluorescence des photoproduits du fipronil et de l'acétamipride (2,0 µg/mL) en milieu aqueux.

Pesticide	Absorbance	Temps d'irradiation optimal (s)		Fluorescence	
		HPHgV	UV-C lamp	λ_{ex} / nm	λ_{em} / nm
Fipronil	223; 285	180	30	260	460
Acétamipride	214; 245	300	90	230; 300	370

III-8.3. Applications analytiques

La formation du photoproduit est beaucoup plus rapide avec l'irradiation UV-C qu'avec celle du Hg. Sous UV-C, le maximum est atteint après seulement 30 s pour le fipronil et 1,5 min pour l'ACP contre 3 min et 5 min pour l'irradiation au Hg (Fig.III-31).

En considérant le temps d'irradiation optimisé pour chaque lampe, les courbes d'étalonnage ont été réalisées avec des concentrations de pesticides, allant de 0,05 à 3,00 µg mL⁻¹ (Fig III-32). Les mesures de PIF ont été effectuées en triplicate pour chaque concentration en utilisant la longueur d'onde d'excitation et d'émission optimale déterminée ci-dessus. Les courbes obtenues montrent une bonne linéarité avec un coefficient de corrélation proche de 0,98.

On peut voir que l'on obtient une plus grande sensibilité par irradiation UV-C pour les deux pesticides (tableau III-6). Pour l'ACP, la sensibilité est presque trois fois plus élevée avec une pente de la courbe de calibration de 500 UA mL µg⁻¹ après irradiation UV-C par rapport à 181 UA mL µg⁻¹ par irradiation au Hg.

Pour le fipronil, la sensibilité est également plus grande avec les UV-C qu'avec le Hg mais dans une moindre mesure (c'est-à-dire : 61 UA.mL.µg⁻¹ comparé à 39 UA.mL.µg⁻¹). Ce dernier résultat est logiquement dû à sa faible absorbance à 254 nm, mais l'intensité de la ligne 254 nm de la lampe UV-C permet néanmoins d'obtenir une meilleure sensibilité (Fig.III-32).

Tableau III- 6 : Comparaison des lampes à décharge à vapeur de mercure haute pression et des lampes UV-C. Caractéristiques techniques et résultats expérimentaux.

Caractéristiques des lampes	Mercure	UV-C
Durée de vie	900 h	1000 h
Prix	200 €	50 €
Source de courant	380 V	220 v
Puissance	90 W	15 w
Puissance à 254 nm	1,39 W	3,49 w
Irradiance spécifique à 254 nm	6,9 mW.cm ⁻²	66 mW.cm ⁻²
Facteur d'augmentation de l'intensité	Niveau de référence	11
Sensibilité Fipronil	181 u.a mL µg ⁻¹	500 u.a mL µg ⁻¹
Gain de sensibilité pour le fipronil	Référence	2,7
Sensibilité pour l'acétamipride	39 u.a mL µg ⁻¹	60 u.a mL µg ⁻¹
Gain de sensibilité pour l'acétamipride	Référence	1,5

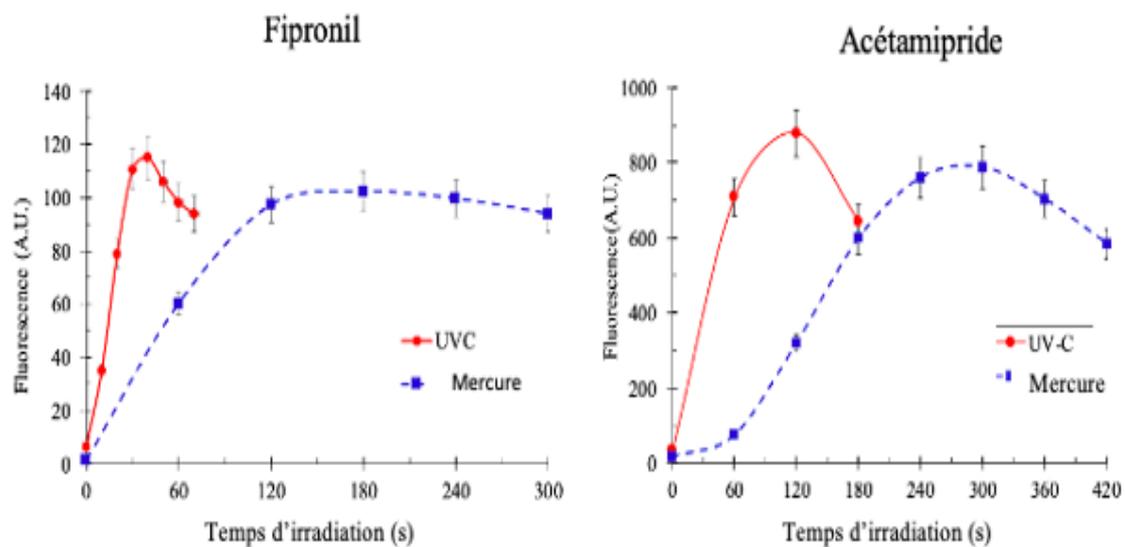


Figure III- 31 : Formation des composés photo-induits du fipronil et de l'acétamipride (2,0 µg mL⁻¹) en milieu aqueux en fonction du temps d'irradiation.

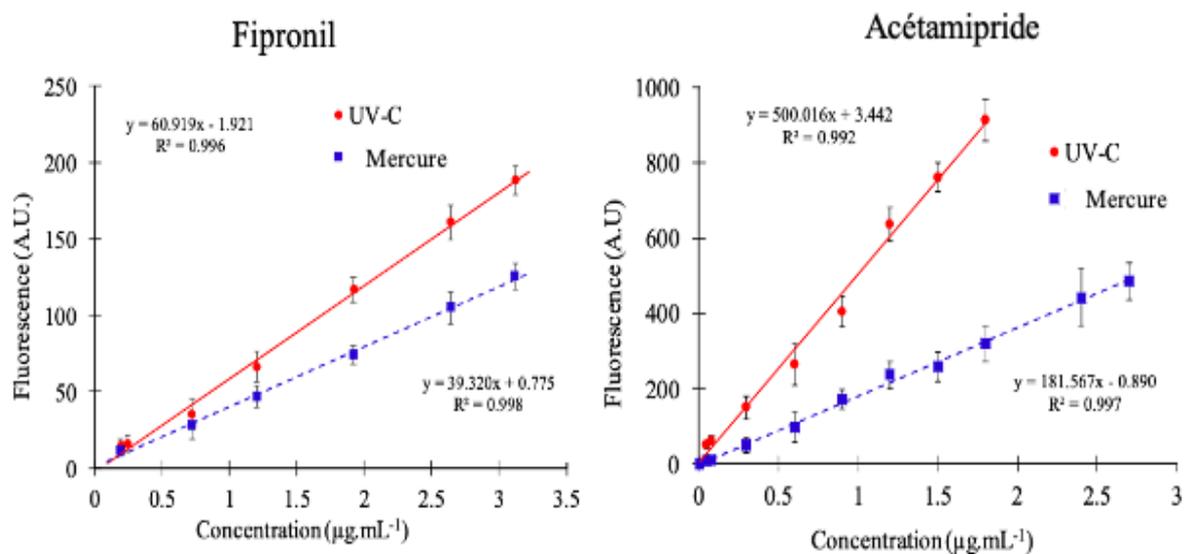


Figure III- 32 : Comparaison des courbes d'étalonnage des composés photo-induits du fipronil et de l'acétamipride après irradiation par une lampe à décharge de mercure classique ou par la nouvelle lampe UVC.

III-9. CONCLUSION

Le principe de ce chapitre était de développer une méthode d'analyse moins coûteuse pour la quantification des résidus de pesticides dans les eaux naturelles des Niayes. Nous avons, optimisé un ensemble de paramètres et également avons étudié l'effet des interférences avec d'autres pesticides et ions susceptibles d'être retrouvés même à faible dose dans ces eaux.

Sachant que tous ces résultats ont été obtenus avec la lampe au mercure, une alternative à cette lampe a été décrite en comparant leur performance. Nous avons montré en premier lieu que la nouvelle lampe UV-C présente une radiance très élevée à 254 nm par rapport aux lampes traditionnelles à décharge à vapeur de mercure à haute pression. Elle a permis d'améliorer la formation des composés photo-induits qui sont obtenus plus rapidement et en plus grande quantité, même avec des composés ayant une faible absorbance à 254 nm. Par conséquent, cela permet également d'obtenir dans tous les cas une plus grande sensibilité. Ces résultats sont obtenus même si la puissance totale de la lampe UV-C est inférieure à celle de la lampe HPHgV. De plus, ces nouvelles lampes sont peu coûteuses et évitent les risques liés aux lampes à mercure tels que les chocs électriques et le dégagement de vapeur de mercure.

Tous ces résultats montrent que les nouvelles lampes UV-C sont une excellente alternative aux lampes HPHgV pour les méthodes d'analyse par fluorescence photo-induite.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE III

- [1] A. Coly et J.-J. Aaron, « Fluorimetric analysis of pesticides : Methods, recent developments and applications », *Talanta*, vol. 46, n° 5, p. 815-843, août 1998, doi : 10.1016/S0039-9140(97)00366-4.
- [2] P. A. Diaw *et al.*, « Combination of photoinduced fluorescence and GC–MS for elucidating the photodegradation mechanisms of diflufenuron and fenuron pesticides », *Luminescence*, vol. 34, n° 5, p. 465-471, août 2019, doi: 10.1002/bio.3612.
- [3] G. Piccirilli, G. Escandar, F. Canada, I. Meras, et A. Munozdelapena, « Flow-through photochemically induced fluorescence optosensor for the determination of linuron », *Talanta*, vol. 77, n° 2, p. 852-857, déc. 2008, doi: 10.1016/j.talanta.2008.07.052.
- [4] A. Delapena, M. Mahedero, et A. Bautistasanchez, « Monitoring of phenylurea and propanil herbicides in river water by solid-phase-extraction high performance liquid chromatography with photoinduced-fluorimetric detection », *Talanta*, vol. 60, n° 2-3, p. 279-285, juin 2003, doi: 10.1016/S0039-9140(03)00072-9.
- [5] O. M. A. Mbaye *et al.*, « Photo-induced fluorescence properties of the propanil herbicide and analytical usefulness », *Microchem. J.*, vol. 110, p. 579-586, sept. 2013, doi: 10.1016/j.microc.2013.06.010.
- [6] P. A. Diaw *et al.*, « Photochemically-Induced Fluorescence Properties of Two Benzoyl- and Phenylurea Pesticides and Determination in Natural Waters », *J. Fluoresc.*, vol. 24, n° 4, p. 1319-1330, juill. 2014, doi: 10.1007/s10895-014-1418-8.
- [7] M. Mbaye, M. D. Gaye Seye, A. Coly, A. Tine, et J.-J. Aaron, « Usefulness of cyclodextrin media for the determination of α -cypermethrin by photochemically induced fluorescence: analytical applications to natural waters », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 394, n° 4, p. 1089-1098, juin 2009, doi: 10.1007/s00216-009-2611-5.
- [8] C. R. Martins, W. A. Lopes, et J. B. de Andrade, « Solubilidade das substâncias orgânicas », *Quím. Nova*, vol. 36, n° 8, p. 1248-1255, 2013, doi: 10.1590/S0100-40422013000800026.
- [9] J. A. Rodríguez-Liébana, M. D. Mingorance, et A. Peña, « Thiacloprid adsorption and leaching in soil: Effect of the composition of irrigation solutions », *Sci. Total Environ.*, vol. 610-611, p. 367-376, janv. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.08.028.
- [10] M. A. Rasolonjatovo *et al.*, « Reduction of methomyl and acetamiprid residues from tomatoes after various household washing solutions », *Int. J. Food Prop.*, vol. 20, n° 11, p. 2748-2759, nov. 2017, doi: 10.1080/10942912.2016.1250099.
- [11] A. C. Taylor, G. R. Fones, et G. A. Mills, « Trends in the use of passive sampling for monitoring polar pesticides in water », *Trends Environ. Anal. Chem.*, vol. 27, p. e00096, sept. 2020, doi : 10.1016/j.teac. 2020.e00096.
- [12] Pesticide Properties DataBase, University of Hertfordshire, United Kingdom, <http://sitem.herts.ac.uk/aeru/ppdb/en/index.htm>

- [13] M. I. Pinto *et al.*, « The effect of chloride ions and organic matter on the photodegradation of acetamiprid in saline waters », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 360, p. 117-124, juin 2018, doi: 10.1016/j.jphotochem.2018.04.020.
- [14] R. Liang, F. Tang, J. Wang, et Y. Yue, « Photo-degradation dynamics of five neonicotinoids: Bamboo vinegar as a synergistic agent for improved functional duration », *PLOS ONE*, vol. 14, n° 10, p. e0223708, oct. 2019, doi: 10.1371/journal.pone.0223708.
- [15] X. Guohong, L. Guoguang, S. Dezhi, et Z. Liqing, « Kinetics of Acetamiprid Photolysis in Solution », *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 82, n° 2, p. 129-132, févr. 2009, doi: 10.1007/s00128-008-9520-8.
- [16] K. I. Al-Mughrabi, I. K. Nazer, et Y. T. Al-Shuraiqi, « Effect of pH of water from the King Abdallah Canal in Jordan on the stability of cypermethrin », *Crop Prot.*, vol. 11, n° 4, p. 341-344, août 1992, doi: 10.1016/0261-2194(92)90060-I.
- [17] S. A. Timko, M. Gonsior, et W. J. Cooper, « Influence of pH on fluorescent dissolved organic matter photo-degradation », *Water Res.*, vol. 85, p. 266-274, nov. 2015, doi: 10.1016/j.watres.2015.08.047.
- [18] A. Khan, M. M. Haque, N. A. Mir, M. Muneer, et C. Boxall, « Heterogeneous photocatalysed degradation of an insecticide derivative acetamiprid in aqueous suspensions of semiconductor », *Desalination*, vol. 261, n° 1-2, p. 169-174, oct. 2010, doi: 10.1016/j.desal.2010.05.001.
- [19] S. Sarkar et I. Mukherjee, « Effect of Organic Amendment on Mobility Behavior of Flupyradifurone in Two Different Indian Soils », *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 107, n° 1, p. 160-166, juill. 2021, doi: 10.1007/s00128-021-03209-4.
- [20] K. I. Al-Mughrabi, I. K. Nazer, et Y. T. Al-Shuraiqi, « Effect of pH of water from the King Abdallah Canal in Jordan on the stability of cypermethrin », *Crop Prot.*, vol. 11, n° 4, p. 341-344, août 1992, doi: 10.1016/0261-2194(92)90060-I.
- [21] M. Zhao, X. Ma, F. Zhao, et H. Guo, « Molecularly imprinted polymer silica monolith for the selective extraction of alpha-cypermethrin from soil samples », *J. Mater. Sci.*, vol. 51, n° 7, p. 3440-3447, avr. 2016, doi: 10.1007/s10853-015-9661-1.
- [22] I. M. Shaheed et S. A. Dhahir, « Extraction and determination of alpha-Cypermethrin in environmental samples from Kerbala city / Iraq and in its formulation using high performance liquid chromatography (HPLC). », *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 871, p. 012029, juin 2020, doi: 10.1088/1757-899X/871/1/012029.
- [23] P. Nikolov, F. Fratev, et S. Minchev, « A New Class of Organic Luminophores with a Stilbene Chromophore: 3-Phenylmethylene-1(3H)-Isobenzofuranones », *Z. Für Naturforschung A*, vol. 38, n° 2, p. 200-205, févr. 1983, doi: 10.1515/zna-1983-0217.
- [24] J.-P. Bakhoun *et al.*, « Development of an on-site early warning water quality monitoring system for pesticide detection by absorption and photo-induced fluorescence », *Environ. Sci. Pollut.*

Res., août 2020, doi: 10.1007/s11356-020-10406-x.

- [25] Q. Yu, C. He, Q. Li, Y. Zhou, N. Duan, et S. Wu, « Fluorometric determination of acetamiprid using molecularly imprinted upconversion nanoparticles », *Microchim. Acta*, vol. 187, n° 4, p. 222, avr. 2020, doi: 10.1007/s00604-020-4204-0.
- [26] O. Yeter et A. Aydın, « Determination of Acetamiprid and IM-1-2 in PostMortem Human Blood, Liver, Stomach Contents by HPLC-DAD », *J. Forensic Sci.*, vol. 59, n° 1, p. 287-292, janv. 2014, doi: 10.1111/1556-4029.12368.
- [27] E. Watanabe, S. Miyake, K. Baba, H. Eun, et S. Endo, « Immunoassay for acetamiprid detection: application to residue analysis and comparison with liquid chromatography », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 386, n° 5, p. 1441-1448, oct. 2006, doi: 10.1007/s00216-006-0683-z.
- [28] E. Watanabe, T. Yamasaki, Y. Hirakawa, A. Harada, S. Iwasa, et S. Miyake, « Organic solvent-free immunoassay for quantitative detection of neonicotinoid acetamiprid residues in agricultural products », *Anal. Methods*, vol. 10, n° 26, p. 3162-3169, 2018, doi: 10.1039/C8AY01061G.
- [29] S. Sarkar et I. Mukherjee, « Effect of Organic Amendment on Mobility Behavior of Flupyradifurone in Two Different Indian Soils », *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 107, n° 1, p. 160-166, juill. 2021, doi: 10.1007/s00128-021-03209-4.
- [30] D. D. Thiaré *et al.*, « Determination of the fenvalerate insecticide in natural waters by a photochemically-induced fluorescence method », *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 34, n° 2, Art. n° 2, nov. 2015, doi: 10.20450/mjce.2015.726.
- [31] L. Burel-Deschamps, P. Giamarchi, L. Stephan, Y. Lijour, et A. Le Bihan, « Laser-Induced Fluorescence Detection of Carbamates Traces in Water », *J. Fluoresc.*, vol. 16, n° 2, p. 177-183, mars 2006, doi: 10.1007/s10895-005-0044-x.
- [32] E. J. Llorent-Martínez, M. L. Fernández-de Córdova, A. Ruiz-Medina, et P. Ortega-Barrales, « Reagentless Photochemically-Induced Fluorimetric Determination of Fipronil by Sequential-Injection Analysis », *Anal. Lett.*, vol. 44, n° 16, p. 2606-2616, nov. 2011, doi: 10.1080/00032719.2011.553006.
- [33] J. P. Bakhom *et al.*, « Development of a new automatic on-site detector of pesticides in natural waters by photo induced fluorescence, application to three phenylurea and benzoylurea herbicide », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 214, p. 285-293, mai 2019, doi: 10.1016/j.saa.2019.02.034.
- [34] J.-F. Nie, B. Li, Y. Zhang, J.-L. Fan, Z.-S. Yi, et Z.-R. Cai, « High-order calibration for the spectrofluorimetric determination of pesticides based on photochemical derivatization. A solution of the problems of inner-filter effects and matrix interferences in complex environmental water », *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, vol. 156, p. 36-53, août 2016, doi: 10.1016/j.chemolab.2016.05.004.
- [35] M. Gil-Garcia, « Photochemical-spectrofluorimetric method for the determination of benzoylurea insecticides: applications in river water samples and in technical formulations », *Talanta*, vol. 53, n° 5, p. 915-925, janv. 2001, doi: 10.1016/S0039-9140(00)00528-2.

CHAPITRE IV

DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE DE FLUORESCENCE
PHOTO-INDUITE COMME SYSTEME D'ALERTE
AUTOMATIQUE DE LA POLLUTION DES EAUX NATURELLES

IV-1. INTRODUCTION

Aujourd'hui, les résidus de pesticides sont retrouvés dans les eaux souterraines et de surface à des concentrations allant de 1 à 100 ng mL⁻¹ [1]. A cause de leur toxicité et leur persistance, ils sont à l'origine de nombreuses pathologies [1] - [6]. C'est dans ce sens que la PIF classique a été mise au point pour la détermination des résidus de pesticides tels que les benzoyl et phényl-urées, à savoir le diflubenzuron (DFB) et le fénuron (FEN) [7]. A côté de la PIF classique, la méthode de fluorescence photo-induite par excitation laser (DL-PIF) a été développée pour améliorer la sensibilité et la sélectivité [3]. C'est dans ce même contexte qu'un prototype de détecteur automatique sur site a été conçu pour un suivi continu des pesticides dans les eaux naturelles [4]. Et des limites de détection de 1,98 ; 5,25 et 17,47 ng mL⁻¹ ont été trouvées pour le monolinuron, le fluométuron et le diflubenzuron, respectivement.

En vue d'améliorer les performances analytiques de ces dernières en termes de rapidité, de sélectivité et de sensibilité, a été mis en place pour la première fois un nouveau dispositif automatique.

Ce présent chapitre a pour but de développer un système d'alerte précoce de surveillance automatisée de la qualité de l'eau sur site (Early Warning Water Quality Monitoring System : EWWQMS) pour la quantification des pesticides dans les eaux naturelles par fluorescence et absorbance. Cette nouvelle méthode "Early Warning PIF" (EWPIF), utilisera pour la première fois la méthode PIF dans un système automatique de surveillance. Le système utilise une seule lampe Hg pour former les photoproduits et effectuer des mesures d'absorbance pour quantifier les pesticides non fluorescents. EWPIF utilise quatre LED, à 250, 260, 280 et 300 nm, choisies pour couvrir la gamme d'excitation des principaux composés fluorescents photo-induits issus des pesticides.

Deux configurations d'EWPIF ont été étudiées et comparées. Le premier prototype (EWPIF) analyse la fluorescence et l'absorbance sur un spectromètre à barrettes de diodes, tandis que le second (EWPIF+) analyse uniquement la fluorescence et utilise un spectromètre de plus haute résolution et une détection par une caméra ICCD pour augmenter la sélectivité et la sensibilité. Les performances analytiques de l'EWPIF et de l'EWPIF+ ont d'abord été étudiées, puis les applications analytiques faites sur les eaux du robinet et les eaux naturelles. Sur la base d'une enquête sur les pesticides couramment utilisés au Sénégal, nous avons choisi d'étudier le fipronil (FPN), l'acétamipride (ACP), le cyprodinil (CDP), la trifluraline (TFR) et la pendiméthaline (PDM).

Ces pesticides sont souvent utilisés de manière excessive au Sénégal, avec peu de considération pour les réglementations locales. La surveillance est donc importante comme mesure préventive sanitaire.

IV-2. DEVELOPPEMENT DU DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Un prototype de système d'alerte précoce de surveillance de la qualité de l'eau a été développé pour surveiller la présence de pesticides dans les eaux naturelles. L'EWPIF utilise la détection PIF pour les pesticides faiblement fluorescents ou non fluorescents, produisant une réactivité photochimique sous irradiation UV et les transformant en photoproduits hautement fluorescents. En outre, l'EWPIF utilise également l'absorbance pour la détection des pesticides non fluorescents et non photosensibles. La disposition et le fonctionnement de l'installation sont illustrés à la figure IV-1. Une pompe péristaltique est utilisée pour l'échantillonnage. Pour les mesures PIF, l'échantillon est envoyé à travers le photo-réacteur et irradié par la lampe Hg pour former les composés PIF.

Le débit est ajusté pour contrôler le temps d'irradiation. L'échantillon est ensuite envoyé dans la cellule à flux de détection (cellule 1, cylindrique, 0,5 mL) et excité par des LED UV. Quatre LEDs peuvent être sélectionnées, à des longueurs d'onde de 250, 260, 280 et 300 nm, ce qui permet de couvrir un large éventail de besoin. La collecte de la fluorescence se fait à 90° sur un côté de la cellule 2 par une fibre optique et est envoyée au système de détection.

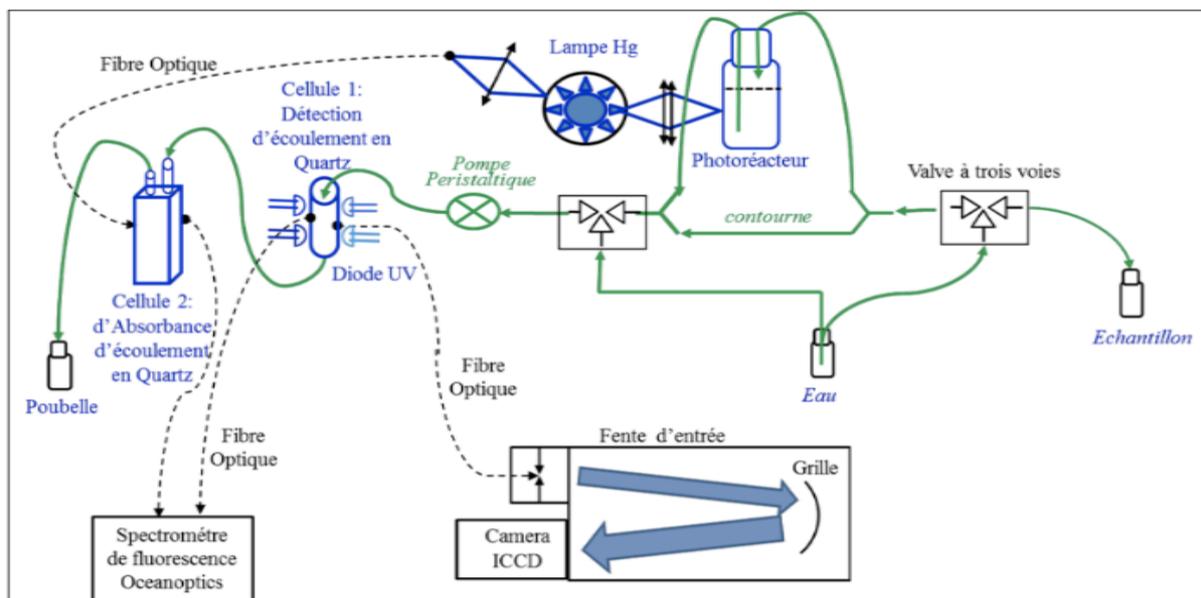


Figure IV- 1 : Schéma descriptif du dispositif expérimental EWPIF.

Pour les mesures d'absorbance, le photo-réacteur est contourné et l'échantillon est envoyé directement dans une cellule à écoulement en quartz à deux côtés (cellule 2). L'émission de la

même lampe Hg est collectée par une fibre optique et envoyée à la cellule 2. La lumière transmise est ensuite collectée par une autre fibre optique allant au système de détection.

Les mesures de référence pour l'absorbance et la fluorescence sont effectuées sur de l'eau ultra pure envoyée dans le flux par les vannes à trois voies.

Pour la détection de la fluorescence et de l'absorbance, un spectromètre à barrettes de diode « Flamme, Ocean Optics » sensible et peu coûteux est utilisé. Même si l'absorbance est moins sensible que la fluorescence, le montage expérimental permet de la mesurer avec la même lampe à Hg et le même spectrophotomètre, sans coût supplémentaire.

La détection de la fluorescence peut également se faire par une deuxième fibre optique de l'autre côté de la cellule 1. Un spectromètre à plus haute résolution (SpectraPro-550i, balayage de 200 à 800 nm) et une caméra ICCD sont utilisés pour enregistrer les spectres. Ce prototype, nommé "EWPIF+", offre une plus grande sensibilité mais est plus coûteux.

De plus, pour chaque acquisition de fluorescence, les quatre longueurs d'onde sont testées, et le spectre présentant le signal le plus élevé est conservé pour les analyses afin d'obtenir la meilleure sensibilité.

Les prototypes EWPIF et EWPIF+ sont conçus de manière à ce que, dans le futur, ils puissent être intégrés dans une armoire autonome avec des commandes sur écran tactile, puis installés près d'une rivière ou d'un système d'adduction d'eau pour effectuer des tests répétitifs en continu.

IV-3. DETERMINATION DES PESTICIDES PAR MESURE PIF

IV-3.1. Propriétés spectrales des photoproduits fluorescents

Des solutions aqueuses de 20 mL contenant des pesticides à $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ ont été irradiées par la lampe à Hg. On peut voir sur le spectre d'excitation (Fig IV-2) que le FPN, l'ACP et le cyprodinil (CPD) n'ont chacun qu'une seule bande d'excitation, à 260, 300 et 250 nm, respectivement.

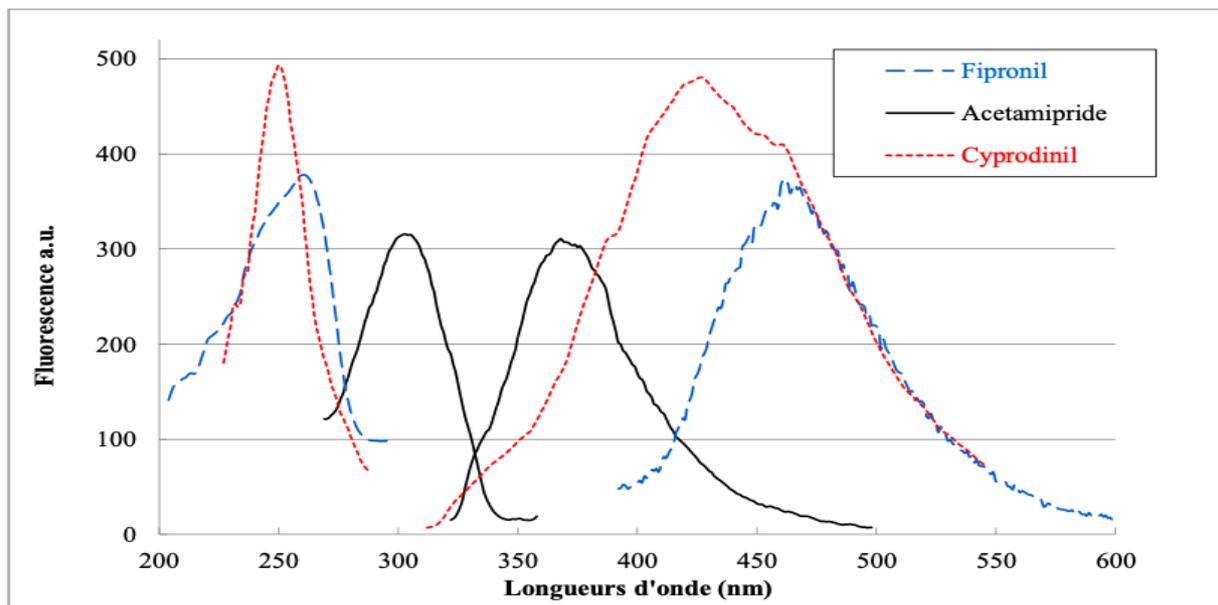


Figure IV- 2 : Spectres d'excitation et d'émission PIF du fipronil, de l'acétamipride et du cyprodinil (2,5 µg/mL) en milieu aqueux après respectivement 5, 6 et 10 minutes d'irradiation.

De plus, le FPN, l'ACP et le CPD n'ont formé chacun qu'un seul photoproduit qui émet à 460, 370 et 420 nm, respectivement. Les spectres d'excitation et d'émission de fluorescence sont bien résolus. L'intensité PIF des photoproduits formés a atteint un maximum après des temps d'irradiation de 5 min pour le FPN, 6 min pour l'ACP et 10 min pour le CPD (Fig. IV-3) et (tableau IV-1). Llorent-Martínez et al. [5] ont détecté un photoproduit similaire pour le FPN en utilisant la méthode PIF classique dans une solution aqueuse de NaOH 0,01 M.

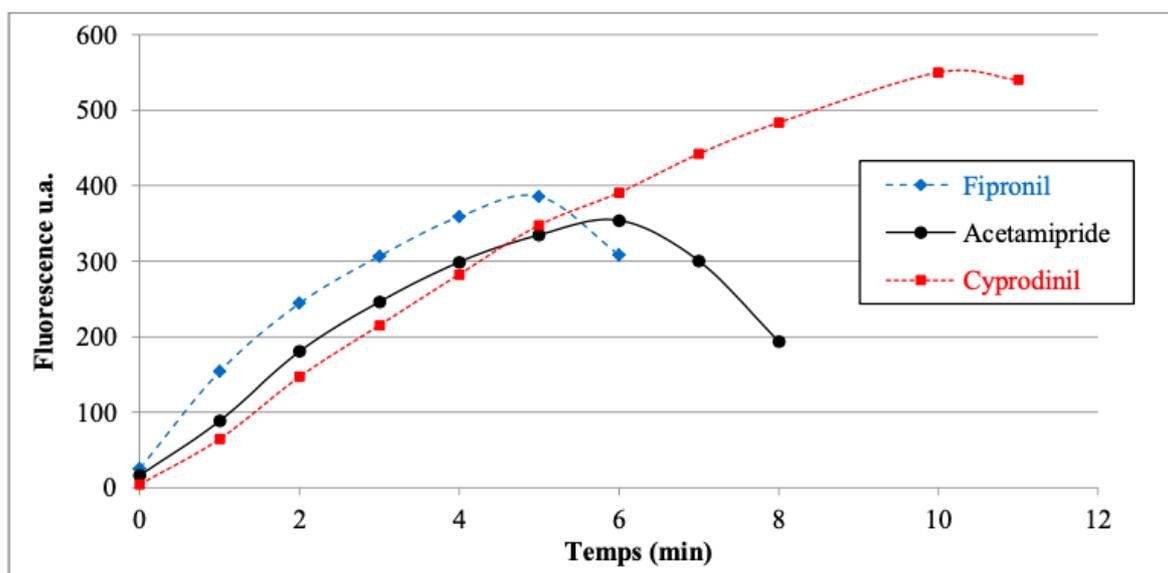


Figure IV- 3 : Formation des composés photo- induits de FPN, ACP et CPD (2,5 µg mL⁻¹) en milieu aqueux en fonction du temps d'irradiation.

Tableau IV- 1 : Propriétés spectrales de fluorescence des photoproduits de FPN, ACP et CPD ($2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$) en milieu aqueux.

Pesticides	Temps d'irradiation optimal (mn)	λ_{ex} (nm)	λ_{em} (nm)
Fipronil (FPN)	5	260	460
Acetamipride (ACP)	6	300	370
Cyprodinil (CPD)	10	250	420

IV-3.2. Détermination des performances analytiques

Compte tenu des conditions optimisées, les chiffres de mérite analytique du système ont été soigneusement examinés pour EWPIF et EWPIF⁺. Les étalonnages ont été calculés avec différentes concentrations de pesticides, allant de $0,006$ à $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour le FPN, de $0,008$ à $3 \mu\text{g/mL}$ pour l'ACP et de $0,006$ à $2,5 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour le CPD (Fig. IV-4). Les mesures de FIP ont été effectuées en triplicate pour chaque concentration en utilisant les valeurs de λ_{ex} , λ_{em} et du temps d'irradiation optimal déterminées ci-dessus. Le débit a été réglé pour obtenir un temps d'irradiation de 5 min pour le FPN, 6 min pour l'ACP et 10 min pour le CPD dans le photo-réacteur. La LED UV de 260 nm a été utilisée pour exciter le composé FPN PIF, la LED de 300 nm pour le composé ACP et la LED de 250 nm pour le composé CPD. L'intensité de la fluorescence a été mesurée à 460 nm pour le FPN, 370 nm pour l'ACP et 420 nm pour le CPD. La fonction linéaire a été testée pour chaque pesticide par une analyse de variance (tableau IV-2) à un niveau de confiance de 5%. Dans tous les cas, la variance de régression du modèle linéaire s'est avérée être significativement supérieure à la variance résiduelle (valeur $p \leq 5\%$ dans tous les cas). De plus, lorsque la variance du manque d'ajustement et la variance de l'erreur pure ont été comparées, aucune différence significative n'a été trouvée (valeur $p > 5\%$). Ces résultats valident la régression linéaire de notre modèle. Pour les trois pesticides étudiés, les pentes obtenues par EWPIF⁺ sont beaucoup plus importantes que celles obtenues par EWPIF. Le CPD a donné le résultat le plus sensible, avec des valeurs de pente de $1142,4 \text{ AU mg mL}^{-1}$ pour EWPIF et $487794 \text{ AU mL mg}^{-1}$ pour EWPIF⁺, tandis que le FPN et l'ACP étaient moins sensibles.

Des valeurs de LD plutôt faibles (sans pré concentration) de $0,18$, $0,58$ et $1,94 \text{ ng mL}^{-1}$ ont été obtenues avec la méthode EWPIF⁺ pour le CPD, le FPN et l'ACP, respectivement (tableau IV-3).

Comparativement aux valeurs de la LD obtenues avec la méthode EWPIF, soit $0,99$, $1,12$ et $2,81 \text{ ng mL}^{-1}$ pour la CPD, le FPN et l'ACP, respectivement, nous pouvons noter une grande amélioration, indiquant que EWPIF⁺ est significativement plus sensible.

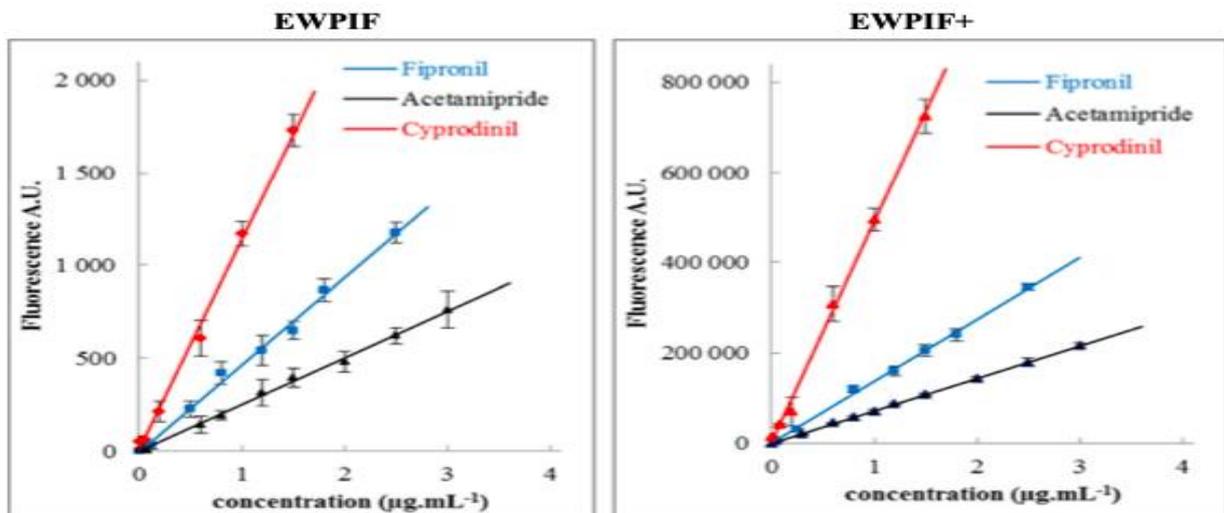


Figure IV- 4 : Courbes d'étalonnage du FPN, ACP et CPD, excitation PIF par des diodes UV à 260, 300 et 250 nm respectivement.

Tableau IV- 2 : Évaluation de la régression linéaire pour les méthodes EWPIF et EWPIF+ par analyse de variance (niveau de confiance 5%).

		EWPIF			EWPIF+		
		FPN	ACP	CPD	FPN	ACP	CPD
ANOVA 1	V_{REG}	6.063×10^6	1.934×10^6	7.044×10^6	3.111×10^{11}	1.729×10^{11}	1.684×10^{12}
	V_{RES}	2.198×10^3	6.833×10^2	3.012×10^3	5.743×10^7	5.249×10^7	1.327×10^9
	p value	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ANOVA 2	V_{LOF}	2.939×10^3	941.09	4.235×10^3	1.089×10^8	1.195×10^7	3.106×10^9
	V_{PE}	1.873×10^3	580.82	2.522×10^3	3.812×10^7	6.908×10^7	1.103×10^9
	p value	0.215	0.181	0.230	0.534	0.991	0.053

V_{REG} : Variance de regression ; V_{RES} : Variance résiduelle ; V_{LOF} : Manque d'adéquation

V_{PE} : variance à l'erreur pure

P value : Probabilité de la valeur

Tableau IV- 3 : Performances et chiffres analytiques du mérite des méthodes EWPIF et EWPIF+.

	EWPIF			EWPIF+		
	FPN	ACP	CPD	FPN	ACP	CPD
Pente	623,61	251,55	1153,70	135,46 10 ³	76,83 10 ³	567,11 10 ³
Ordonnée à l'origine	-30,17	-2,21	-1,03	2,02 10 ³	1,63 10 ³	-18,92 10 ³
Écartype	15,20	7,32	19,09	2,24 10 ³	2,02 10 ³	1,24 10 ⁴
P value	0,054	0,764	0,957	0,413	0,424	0,148
LD (ng. mL ⁻¹)	1,12	2,81	0,99	0,58	1,94	0,18
LQ (ng. mL ⁻¹)	3,37	8,43	2,99	1,75	5,82	0,55

IV-3.3. Applications analytiques sur des échantillons d'eaux naturelles

Les études ont été réalisées sur des échantillons naturels de la rivière Penfeld (région Bretagne, France) et de l'eau du robinet de la ville de Brest (région Bretagne, France). En utilisant l'EWPIF et l'EWPIF⁺, nous avons appliqué la méthode d'addition standard. Les échantillons d'eau de robinet et d'eau de rivière ont été enrichis avec 0,2 µg mL⁻¹ pour le FPN et l'ACP et avec 0,1 µg mL⁻¹ pour le CPD. Des concentrations croissantes ont été ajoutées à ceux-ci, et les courbes d'addition standard obtenues ont été comparées aux courbes d'étalonnage (Fig. IV-5 à IV-7).

La première étape de la procédure a consisté à caractériser la linéarité des courbes d'addition standard par une analyse de variance ; ces tracés se sont révélés linéaires dans tous les cas étudiés (régression significative sans manque d'ajustement, niveau de confiance de 5%).

Ensuite, le parallélisme des courbes d'addition standard et des courbes d'étalonnage de référence a été évalué en comparant leurs pentes à l'aide de tests t de Student (tableau 17). Pour chaque pesticide, les pentes des courbes d'addition standard se sont révélées non significativement différentes des courbes d'étalonnage.

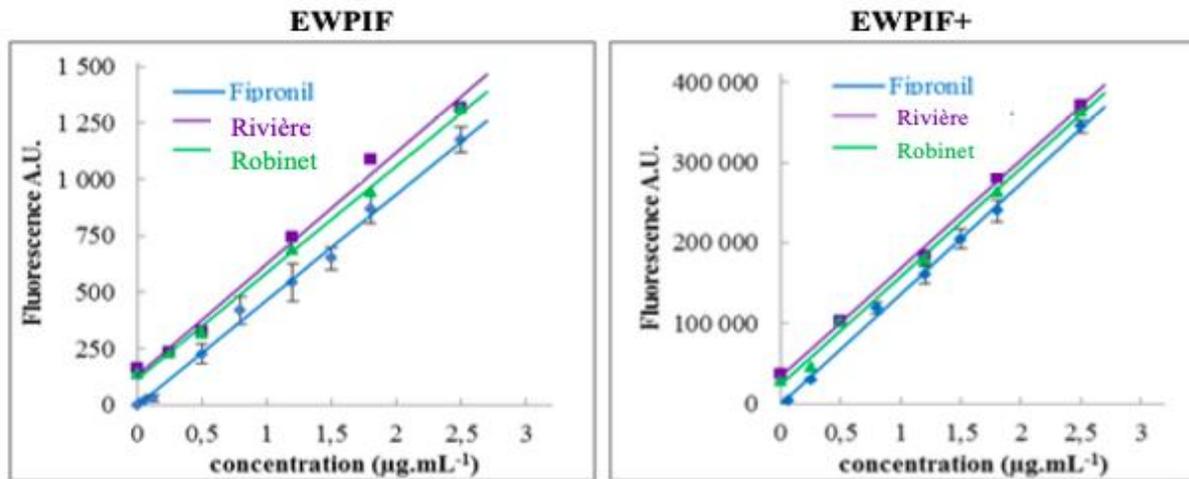


Figure IV- 5 : Les courbes d'addition standard et d'étalonnage de référence du fipronil.

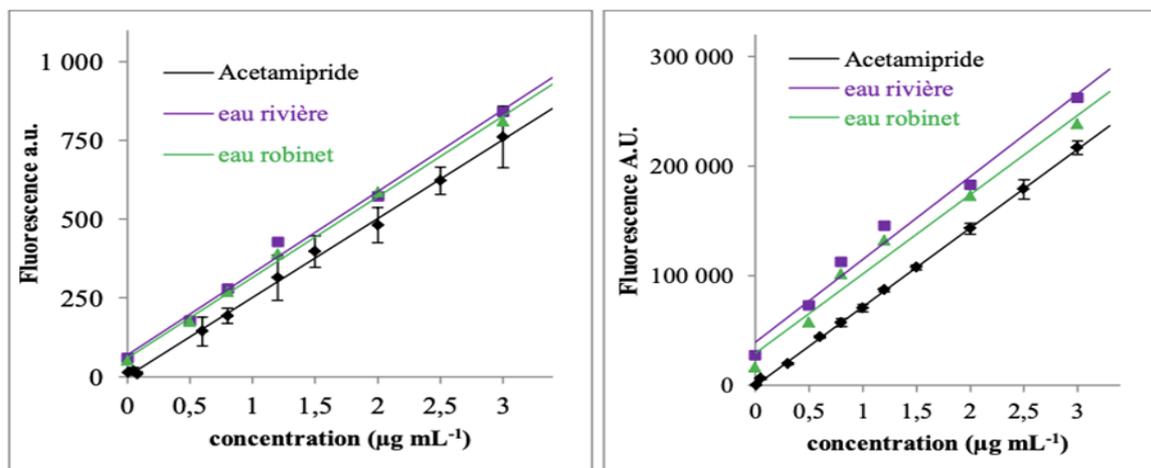


Figure IV- 6 : Les courbes d'addition standard et courbes d'étalonnage de l'acétamipride.

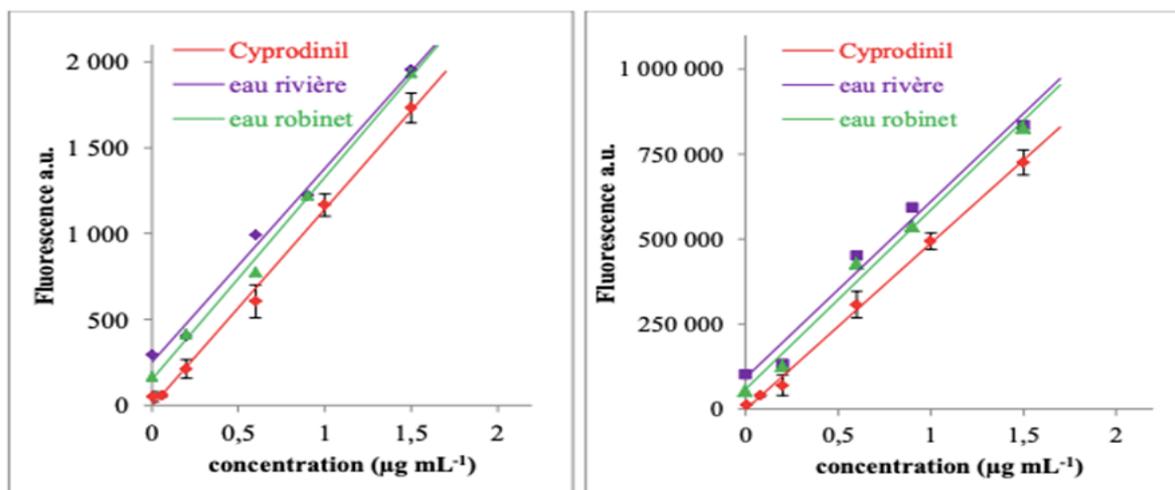


Figure IV- 7 : Les courbes d'addition standard et courbes d'étalonnage du cyprodinil.

IV-3.4. Validation des méthodes EWPIF pour les applications

Nous avons réalisé une étude de récupération en fortifiant chaque échantillon d'eau avec une quantité appropriée de FPN, ACP ou CPD afin de valider la méthode. Dans tous les cas, des valeurs de récupération moyennes satisfaisantes allant de 98 à 108% pour l'EWPIF (tableau IV-6) et de 95 à 108% pour l'EWPIF+ (tableau IV-7) ont été obtenues. Les valeurs d'écart-type relatif de la concentration trouvée varient entre 4,1 et 8,8 % pour EWPIF et entre 3,7 et 5,8 % pour EWPIF+.

Les résultats démontrent que ces méthodes développées (EWPIF et EWPIF +) étaient appropriées, avec de meilleurs résultats obtenus par EWPIF+.

Nous avons également réalisé des points tests à des concentrations différentes de celles utilisées pour les courbes d'étalonnage. Pour ces tests, un compromis a été trouvé en fixant le temps d'irradiation à 7 min pour les trois pesticides. Les concentrations trouvées pour les points tests n'étaient pas significativement différentes des valeurs réelles (tests t de Student ; tableau IV-4 A à IV-4 B), ce qui illustre la précision de la méthode.

Tableau IV- 4 : Points d'essai : Comparaison de la concentration de chaque point de test, aux concentrations trouvées par régression, par un test t de Student pour EWPIF (A) et EWPIF+ (B).

A	EWPIF					EWPIF				
	Rivière					Robinet				
Pesticides	Ajoutée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Trouvée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	t_D	t_S (5%)	SD	Ajoutée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Trouvée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	t_D	t (5%)	SD
ACP	0,90	$0,87 \pm 0,09$	0,35	2,26	pas	0,90	$0,80 \pm 0,09$	0,10	2,26	pas
	1,80	$1,93 \pm 0,09$	2,21	2,26	pas	1,80	$1,67 \pm 0,09$	2,13	2,26	pas
FPN	0,90	$0,82 \pm 0,10$	1,61	2,26	pas	0,90	$0,80 \pm 0,1$	1,47	2,26	pas
	1,80	$1,68 \pm 0,10$	1,68	2,26	pas	1,80	$1,70 \pm 0,10$	1,39	2,26	pas
CPD	0,08	$0,10 \pm 0,08$	0,59	5,57	pas	0,08	$0,16 \pm 0,08$	1,74	2,57	pas
	1	$0,96 \pm 0,08$	0,67	5,57	pas	1,00	$1,00 \pm 0,08$	1,39	2,57	pas

B	EWPIF+					EWPIF+				
	Rivière					Robinet				
Pesticides	Ajoutée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Trouvée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	t_D	t_S (5%)	DS	Ajoutée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Trouvée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	t_D	t (5%)	DS
ACP	0,90	$0,94 \pm 0,04$	1,67	2,22	pas	0,90	$0,95 \pm 0,04$	2,18	2,22	pas
	1,80	$1,78 \pm 0,04$	0,57	2,22	pas	1,80	$1,74 \pm 0,04$	2,17	2,22	pas
FPN	0,90	$0,81 \pm 0,07$	2,12	2,36	pas	0,90	$0,82 \pm 0,07$	1,78	2,36	pas
	1,80	$1,75 \pm 0,07$	1,05	2,36	pas	1,80	$1,72 \pm 0,07$	1,73	2,36	pas
CPD	0,08	$0,10 \pm 0,09$	1,25	2,57	pas	0,08	$0,06 \pm 0,08$	0,20	2,57	pas
	1,00	$0,93 \pm 0,09$	1,25	2,57	pas	1,00	$1,01 \pm 0,08$	0,36	2,57	pas

t_D : Valeur de Student calculée de la différence entre les deux pentes ; t Valeur t de Student tabulée ; SD différence significative.

Tableau IV- 5 : Comparaison par un test t de différence de Student des pentes de la courbe d'addition standard et de la courbe d'étalonnage pour EWPIF (A) et EWPIF+ (B).

A									
EWPIF									
	ACP	Rivière	Robin et	FPN	Rivière	Robinet	CPD	Rivière	Robinet
Pente	251, 55	255,83	259.3	623,61	632,39	615,5	1153,70	1173,62	1125,43
Ecartype	4,76	7,090	11,34	12,28	23,91	27,25	37,36	57,14	42,57
DL		13	13		14	14		9	9
t_D		1,45	1,92		0,823	0,687		0,92	1,174
$t_S(5\%)$		2,160	2,160		2,145	2,145		2,262	2,262
DS		Pas	Pas		Pas	Pas		Pas	Pas
B									
EWPIF+									
Pente	76,8 3 10 ³	73,65 10 ³	76,8111 0 ³	135,46 10 ³	133,1010 ³	133.35 10 ³	567.11 10 ³	560.15 10 ³	565.12 10 ³
Ecartype	584 ,52 2	4592,6 52	5217,24 6	2445,294	5499,178	5797,032	14272,8	31776,93	28763,12
DL		13	13		13	13		9	9
t_D		2,13	0,01		1,05	0,98		1,15	0,98
$t_S(5\%)$		2,16	2,16		2,16	2,16		2,26	2,62
DS		Pas	Pas		Pas	Pas		Pas	Pas

STD : écart-type de la pente de la courbe d'addition standard ; DL : degrés de liberté ; t_D : valeur de Student calculée de la différence entre les deux pentes ; t : valeur t de Student tabulée ; DS : différence significative.

Tableau IV- 6 : Valeurs de récupération dans les échantillons enrichis (eau de rivière et du robinet) pour FPN, ACP et CPD par EWPIF.

	Ajoutée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Trouvée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	PR (%)	PMR (%) \pm écartype
Robinet				
ACP	0,20	$0,19 \pm 0,07$	$95,18 \pm 0,37$	$101,97 \pm 4,58$
	0,70	$0,70 \pm 0,09$	$100,45 \pm 0,13$	
	1,00	$1,03 \pm 0,09$	$103,31 \pm 0,09$	
	1,40	$1,50 \pm 0,10$	$107,29 \pm 0,07$	
	2,20	$2,27 \pm 0,10$	$103,60 \pm 0,05$	
FPN	0,20	$0,21 \pm 0,11$	$107,06 \pm 0,55$	$101,37 \pm 6,00$
	0,45	$0,42 \pm 0,11$	$93,73 \pm 0,24$	
	0,70	$0,73 \pm 0,10$	$104,76 \pm 0,13$	
	1,40	$1,47 \pm 0,10$	$105,16 \pm 0,07$	
	2,00	$1,92 \pm 0,11$	$96,12 \pm 0,06$	
CPD	0,10	$0,10 \pm 0,08$	$105,91 \pm 0,83$	$104,03 \pm 4,18$
	0,30	$0,30 \pm 0,08$	$102,05 \pm 0,27$	
	0,70	$0,67 \pm 0,07$	$96,11 \pm 0,10$	
	1,00	$1,05 \pm 0,08$	$105,97 \pm 0,08$	
	1,60	$1,68 \pm 0,09$	$105,08 \pm 0,06$	
Rivière				
ACP	0,20	$0,20 \pm 0,09$	$100,99 \pm 0,45$	$102,94 \pm 3,33$
	0,70	$0,69 \pm 0,06$	$99,03 \pm 0,09$	
	1,00	$1,06 \pm 0,10$	$106,84 \pm 0,10$	
	1,40	$1,54 \pm 0,08$	$101,87 \pm 0,06$	
	2,20	$2,30 \pm 0,09$	$105,96 \pm 0,04$	
FPN	0,20	$0,20 \pm 0,11$	$101,09 \pm 0,55$	$98,03 \pm 4,70$
	0,45	$0,42 \pm 0,10$	$93,36 \pm 0,22$	
	0,70	$0,67 \pm 0,01$	$96,72 \pm 0,01$	
	1,40	$1,30 \pm 0,10$	$93,25 \pm 0,07$	
	2,00	$1,10 \pm 0,12$	$105,44 \pm 0,05$	
CPD	0,10	$0,09 \pm 0,08$	$95,11 \pm 0,81$	$108,01 \pm 8,83$
	0,30	$0,34 \pm 0,08$	$115,99 \pm 0,27$	
	0,70	$0,81 \pm 0,08$	$116,13 \pm 0,11$	
	1,00	$1,06 \pm 0,08$	$106,13 \pm 0,08$	
	1,60	$1,69 \pm 0,11$	$106,52 \pm 0,07$	

PR : Pourcentage de reccupération

PMR : Pourcentage moyenne de reccupération

Tableau IV- 7 : Valeurs de récupération dans les échantillons enrichis (eau de rivière et du robinet) pour FPN, ACP et CPD par EWPIF+.

	Ajoutée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Trouvée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	PR (%)	PMR (%) \pm écartype
Robinet				
ACP	0,20	$0,21 \pm 0,04$	$109 \pm 0,20$	$108 \pm 3,7$
	0,70	$0,66 \pm 0,04$	$95 \pm 0,06$	
	1,00	$1,1 \pm 0,04$	$107 \pm 0,03$	
	1,40	$1,36 \pm 0,04$	$107 \pm 0,03$	
	2,20	$2,29 \pm 0,04$	$102 \pm 0,01$	
FPN	0,20	$0,25 \pm 0,06$	$113 \pm 0,3$	$95 \pm 6,00$
	0,45	$0,37 \pm 0,07$	$83 \pm 0,16$	
	0,70	$0,63 \pm 0,07$	$90 \pm 0,10$	
	1,40	$1,31 \pm 0,07$	$94 \pm 0,05$	
	2,00	$1,96 \pm 0,07$	$98 \pm 0,04$	
CPD	0,10	$0,09 \pm 0,08$	$98 \pm 0,8$	$104 \pm 4,1$
	0,30	$0,22 \pm 0,08$	$85 \pm 0,3$	
	0,70	$0,9 \pm 0,07$	$129 \pm 0,10$	
	1,00	$1,08 \pm 0,08$	$108 \pm 0,04$	
	1,60	$1,75 \pm 0,09$	$109 \pm 0,06$	
Rivière				
ACP	0,20	$0,21 \pm 0,03$	$108 \pm 0,15$	$101 \pm 5,4$
	0,70	$0,72 \pm 0,06$	$103 \pm 0,04$	
	1,00	$0,98 \pm 0,10$	$98 \pm 0,03$	
	1,40	$1,24 \pm 0,09$	$101 \pm 0,04$	
	2,20	$2,30 \pm 0,09$	$101 \pm 0,04$	
FPN	0,20	$0,20 \pm 0,06$	$107 \pm 0,05$	$98 \pm 5,8$
	0,45	$0,42 \pm 0,06$	$91 \pm 0,01$	
	0,70	$0,67 \pm 0,09$	$98 \pm 0,06$	
	1,40	$1,30 \pm 0,12$	$100 \pm 0,02$	
	2,00	$1,10 \pm 0,11$	$94 \pm 0,1$	
CPD	0,10	$0,10 \pm 0,10$	$100 \pm 0,08$	$100 \pm 4,6$
	0,30	$0,31 \pm 0,02$	$105 \pm 0,33$	
	0,70	$0,68 \pm 0,08$	$99 \pm 0,01$	
	1,00	$1,02 \pm 0,02$	$102 \pm 0,02$	
	1,60	$1,56 \pm 0,04$	$98 \pm 0,01$	

IV-4. DETERMINATION DES PESTICIDES PAR ABSORPTION

IV-4.1. Propriétés des spectres d'absorption

Les pesticides TFR et PDM sont des composés non fluorescents et non photosensibles en solution aqueuse et, par conséquent, ne peuvent être détectés que par des mesures d'absorbance. Les résultats montrent que le TFR et le PDM présentent chacun trois bandes d'absorption (Fig. IV-8). Pour le TFR, les pics pour les longueurs d'onde d'absorption sont localisés à 240 nm, 275 nm et 435 nm, tandis que pour le PDM, ils sont localisés à 240 nm, 280 nm et 435 nm. Comme les lignes d'émission du Hg sont moins intenses à 240 nm, afin d'obtenir une meilleure sensibilité, l'absorbance a été mesurée à 275 nm pour le TFR et à 280 nm pour le PDM.

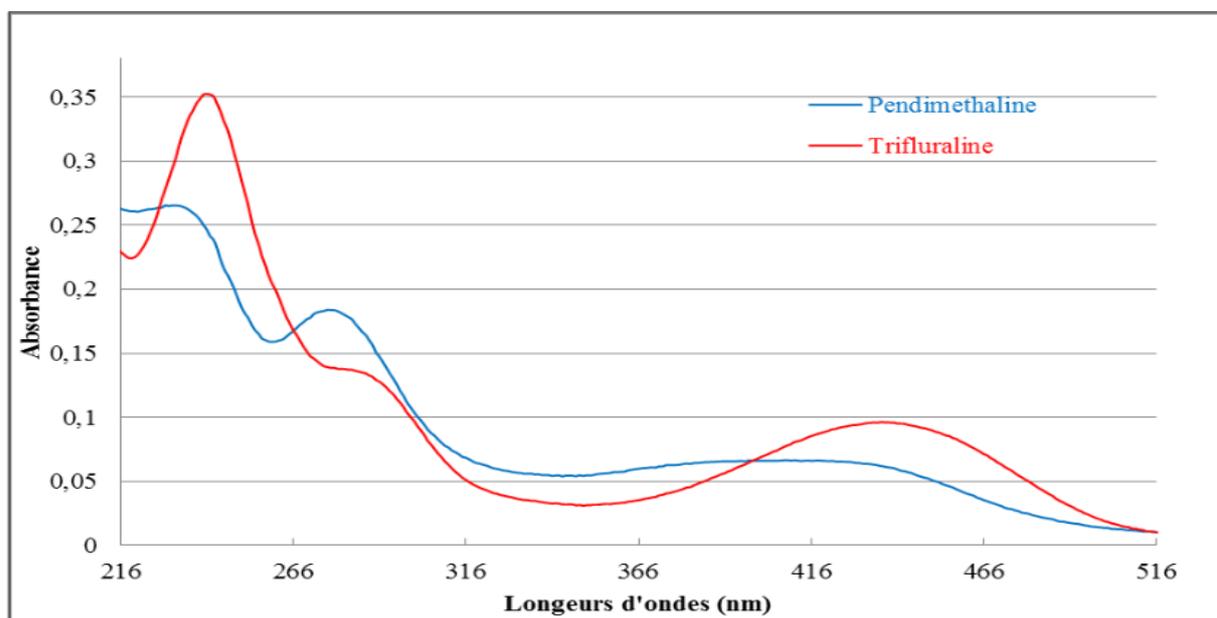


Figure IV- 8 : Spectres d'absorption de TFR et PDM (5ug/mL) en milieu aqueux.

IV-4.2. Détermination des performances analytiques

Les deux pesticides non fluorescents et non photosensibles en solution aqueuse, c'est-à-dire le TFR et le PDM, ont été étudiés par absorbance. La présence de groupement NO₂ sur leurs structures (tableau I-2, page 16) pourrait empêcher la formation de leurs photoproduits dans l'eau, ce qui serait probablement la cause de leur non-photosensibilité. Les courbes d'étalonnage ont été réalisées en triplicate, avec des concentrations croissantes de chaque herbicide. Le TFR a donné le résultat le plus sensible, avec une pente de 0,0416 AU mL mg⁻¹, tandis que le PDM est moins sensible, avec une pente de 0,0297 AU mL mg⁻¹ (Fig. IV-9).

La linéarité de la courbe d'étalonnage de l'absorbance a été validée par une analyse de variance.

Tableau IV- 8 : Paramètres d'évaluation des fonctions linéaires de la méthode d'absorbance par analyse de variance à un niveau de confiance de 5%.

	Absorbance		
		TFR	PDM
ANOVA 1	V _{REG}	0,062	0,033
	V _{RES}	7,378 10 ⁻⁴	2,193 10 ⁻⁴
	p value	0,000	0,000
ANOVA 2	V _{LOF}	1,024 10 ⁻³	3,472 10 ⁻⁴
	V _{PE}	6,519 10 ⁻⁴	1,767 10 ⁻⁴
	p value	0,2571	0,1642

Les valeurs LD obtenues par les mesures d'absorbance étaient de 135 ng mL⁻¹ pour le TFR et de 332 ng mL⁻¹ pour le PDM (tableau IV-9). Bien que la sensibilité des mesures d'absorbance soit généralement plus faible que celle du PIF, les mesures d'absorbance pourraient, tout de même, donner une alerte en cas de niveau élevé de contamination par les pesticides.

Tableau IV- 9 : Performances analytiques de la méthode d'absorbance.

	Absorbance	
	TFR	PDM
Pente	0,146	0,093
Ordonné à l'origine	-0,0077	0,0024
Écartype	0,012	0,005
P value	0,558	0,666
LD (ng mL-1)	135	332
LQ (ng mL-1)	405	996

LD : Limite de détection

LQ : Limite de quantification

IV-4.3. Applications sur des échantillons d'eaux naturelles

Comme pour la détermination de la fluorescence photo-induite, les pourcentages de récupération avec l'absorbance étaient proches de 100% (86 à 98%) tableau IV-10. L'écart-type relatif de récupération était compris entre 5,8 et 8,7 %. Nous avons également effectué des points de test à des points différents de ceux utilisés pour les courbes d'étalonnage. Les concentrations prédites n'ont pas été jugées significativement différentes des valeurs réelles par un test de Student.

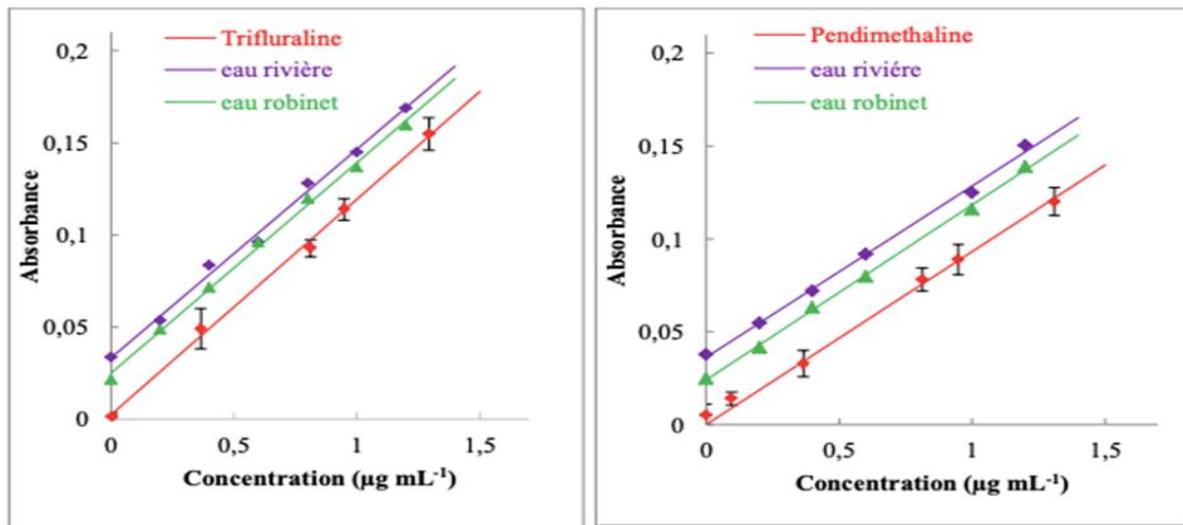


Figure IV- 9 : Courbes d'addition standard et étalonnage du TFR et PDM par absorbance.

Tableau IV- 10 : Valeurs de récupération obtenues dans des échantillons d'eau de rivière et d'eau du robinet fortifiés pour la détermination du TFR et du PDM.

	Ajoutée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Trouvée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	PR (%)	PMR (%) \pm écartype
Robinet				
TFR	0,31	$0,27 \pm 0,11$	$85 \pm 0,10$	
	0,71	$0,69 \pm 0,07$	$98 \pm 0,1$	
	0,11	$1,07 \pm 0,10$	$98 \pm 0,08$	$95 \pm 6,12$
	1,31	$1,22 \pm 0,09$	$98 \pm 0,01$	
	1,51	$1,41 \pm 0,13$	$97 \pm 0,12$	
PDM	0,49	$0,42 \pm 0,11$	$85 \pm 0,15$	
	0,69	$0,62 \pm 0,11$	$102 \pm 0,07$	
	0,89	$0,82 \pm 0,15$	$104 \pm 0,04$	$100 \pm 7,3$
	1,09	$1,24 \pm 0,20$	$106 \pm 0,02$	
	1,49	$1,53 \pm 0,30$	$104 \pm 0,06$	
Rivière				
TFR	0,31	$0,31 \pm 0,11$	$101 \pm 0,10$	
	0,71	$0,74 \pm 0,09$	$105 \pm 0,09$	
	1,11	$1,14 \pm 0,06$	$103 \pm 0,07$	$101 \pm 5,4$
	1,31	$1,30 \pm 0,02$	$99 \pm 0,02$	
	1,51	$1,49 \pm 0,10$	$99 \pm 0,14$	
PDM	0,45	$0,43 \pm 0,11$	$96 \pm 0,13$	
	0,65	$0,69 \pm 0,11$	$106 \pm 0,07$	
	0,85	$0,86 \pm 0,11$	$101 \pm 0,04$	$100 \pm 7,2$
	1,05	$1,04 \pm 0,12$	$99 \pm 0,04$	
	1,45	$1,42 \pm 0,20$	$98 \pm 0,05$	

IV-5. DEVELOPPEMENT D'UNE METHODE AUTOMATIQUE DE SURVEILLANCE EN MILIEU MICELLAIRE

IV-5.1. Développement du système

Malgré une sensibilité et une sélectivité démontrée, la méthode EWPIF présente des limites liées à la nature des pesticides. La méthode permet de détecter à la fois des pesticides non fluorescents et non photosensibles par fluorescence photo-induite et par absorbance respectivement. Dans cette nouvelle partie, nous nous sommes intéressés aux pesticides ayant une faible fluorescence ou absorbance dans l'eau. Raison pour laquelle la sensibilité de la méthode précédente a été améliorée par l'addition au dispositif EWWQMS d'une solution micellaire de chlorure de cetyl triméthyl ammonium (CTAC) en solution aqueuse, soit la méthode EWMEPIF.

L'utilisation des micelles augmente l'absorbance du pesticide et, par conséquent, la quantité de photoproduits fluorescents formés et exalte en même temps le signal de fluorescence de ces photoproduits.

La méthode PIF en milieu micellaire (MEPIF) a déjà été appliquée par de nombreux auteurs, [6, 7]. Par exemple, l'oxadiazon a été déterminé par la MEPIF en utilisant l'irradiation UV, dans l'eau de rivière sénégalaise et dans l'eau du robinet de Brest (France) avec un pourcentage de récupération moyen satisfaisant dans la gamme 90-110 % [8]. Des taux de récupération entre 97 et 108 % ont été également obtenus pour la détermination de l'acide dichloro phénoxy-acétique (2,4-D) et du mécoprop dans le CTAC par Campana et al., en utilisant un système d'analyse par injection de flux avec détection MEPIF [9].

Cette nouvelle méthode respecte le même procédé que celui de EWPIF. La seule différence se trouve sur l'objectif fixé qui est la détection de pesticides faiblement fluorescents dans l'eau d'où l'addition de micelle dans le dispositif précédent. Ainsi, de petits volumes de solution mère de CTAC sont ajoutés à travers une bobine de mélange pour obtenir la concentration de tensioactif choisie.

Les deux prototypes (EWMEPIF et EWMEPIF+), seront utilisés pour étudier l'isoproturon (IPU), le flufénoxuron (FFU) et le profenofos (PFF) comme exemples de pesticides pouvant contaminer les eaux naturelles. Les performances analytiques ont été étudiées et des applications analytiques réalisées sur l'eau du robinet et sur les eaux naturelles.

IV-5.2. Propriétés de fluorescence photo-induite

L'isoproturon et le flufénoxuron ont une faible fluorescence naturelle alors que l'irradiation par les rayons UV a entraîné la formation de photoproduits hautement fluorescents. En effet, un

volume de 20 mL de solution aqueuse de pesticides ($2 \mu\text{g. mL}^{-1}$) dans le CTAC a été irradié par la lampe Hg.

On peut voir sur le spectre d'excitation (Fig. IV-10) que l'IPU n'a qu'une seule bande d'excitation à 250 nm, alors que pour le FFU elles sont de 300 et 340 nm. De plus, l'IPU et le FFU ne forment qu'un seul composé PIF émettant à 374 nm et 454 nm respectivement. L'intensité PIF des photoproduits est maximale après, respectivement, 6,0 et 1,3 min d'irradiation UV pour l'IPU et le FFU (Fig. IV-11).

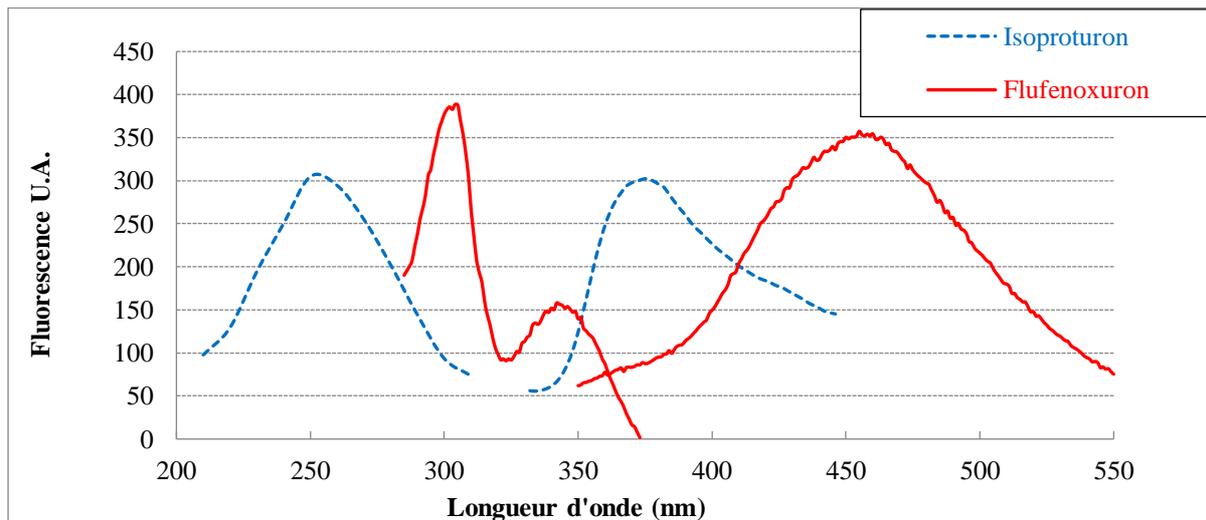


Figure IV- 10 : Spectres d'excitation et d'émission PIF de l'Isoproturon et du flufenoxuron ($2 \mu\text{g. mL}^{-1}$) dans le CTAC après respectivement 6 et 1,30 minute d'irradiation.

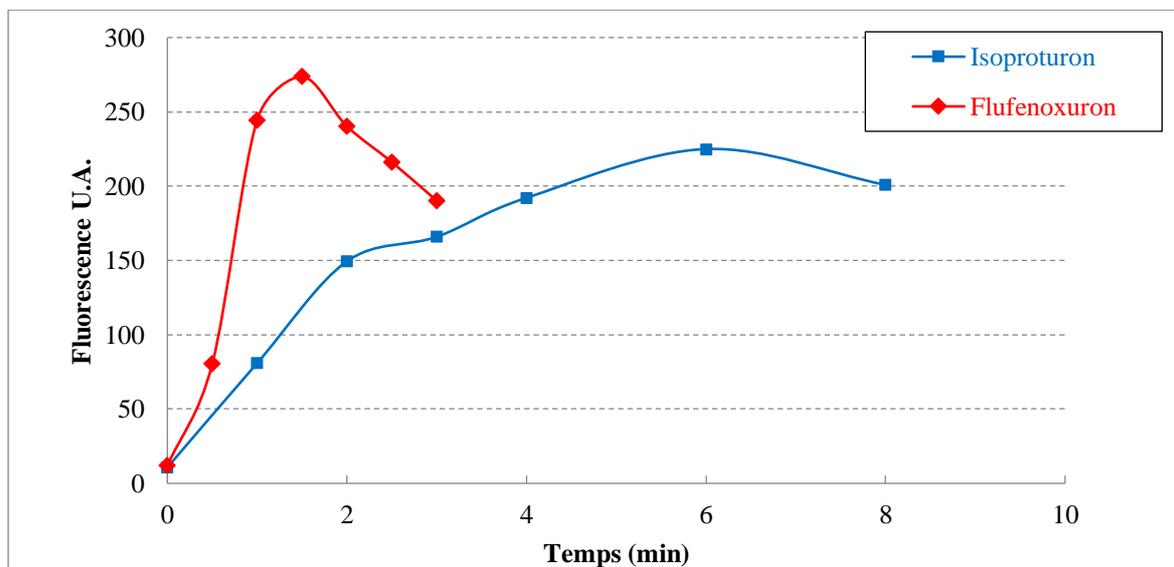


Figure IV- 11 : Formation des photoproduits PIF de l'isoproturon et du flufenoxuron ($2 \mu\text{g. mL}^{-1}$) dans le milieu CTAC en fonction du temps d'irradiation UV.

IV-5.3. Propriétés d'absorption

Le profénofos présente deux bandes d'absorption (Fig. IV-12) et est à la fois non fluorescent et non photosensible en milieu aqueux. Par conséquent, il ne peut être détecté que par des mesures d'absorbance. La forme des spectres d'absorption était similaire dans l'eau et dans le CTAC avec deux bandes à 270 et 280 nm. Par rapport à l'eau, l'ajout de CTAC augmente de 2 fois l'absorbance. Afin d'obtenir une meilleure sensibilité, l'absorbance a été mesurée à 270 nm.

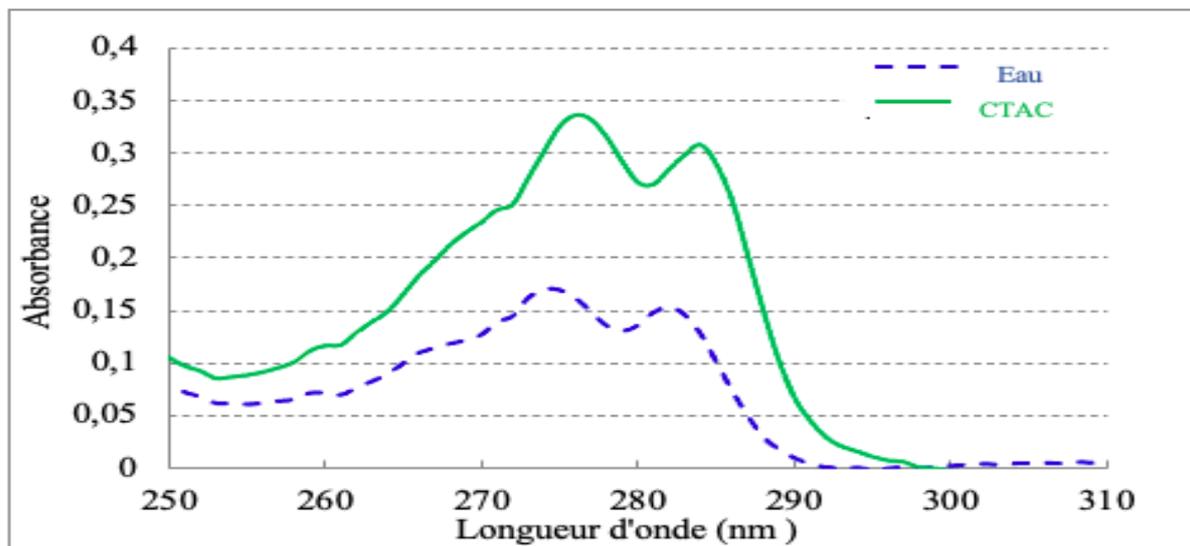


Figure IV- 12 : Spectre d'absorption du Profenofos ($2 \mu\text{g mL}^{-1}$) dans le CTAC.

L'effet de la concentration en tensioactif CTAC a été étudié afin de maximiser la sensibilité. Nous avons d'abord déterminé la Concentration Micellaire Critique (CMC) en étudiant l'intensité de fluorescence en fonction de la concentration en tensioactif dans une solution contenant $2,1 \mu\text{g mL}^{-1}$ d'IPU et $2 \mu\text{g mL}^{-1}$ de FFU, irradiés 6 et 1,30 min respectivement (Fig : IV-13). Ces concentrations de pesticides ont été choisies pour être dans la partie supérieure de la gamme de concentration étudiée. L'augmentation de l'intensité de la fluorescence commence à des concentrations en tensioactifs proches de la valeur de la CMC. Elle peut être attribuée à la diminution des mouvements vibratoires et à l'augmentation de la rigidité des molécules de photoproduits lorsqu'elles sont incluses dans la cavité de la micelle [8]. Nous avons trouvé des valeurs de CMC de $3 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pour l'IPU et de $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ pour le FFU, qui sont en accord avec les résultats de la bibliographie trouvés pour d'autres pesticides de différentes familles [9]. Ainsi, la concentration de travail de $8 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de CTAC est choisie pour la détermination de l'IPU et du FFU, car elle fournit un facteur d'amélioration micellaire huit fois supérieur à celui de l'eau. Nos résultats sont en accord avec une étude précédente qui a montré que la

présence de tensioactifs augmente significativement l'intensité de la fluorescence [10]. En effet, Bautista et al. [11] ont également trouvé une concentration de travail de $8 \cdot 10^{-3}$ M avec un effet d'exaltation similaire de six fois dans le CTAC pour l'analyse de certains pesticides de type phényl-urée dans l'eau. Dans une étude similaire, la même valeur de concentration de $8 \cdot 10^{-3}$ M pour le CTAC a été trouvée par Irace-Guigand et al. [12] en utilisant la méthode MEPIF d'analyse par injection de flux pour améliorer la détection avec des facteurs multiplicatifs de sensibilité variant de 1,6 à 18 fois.

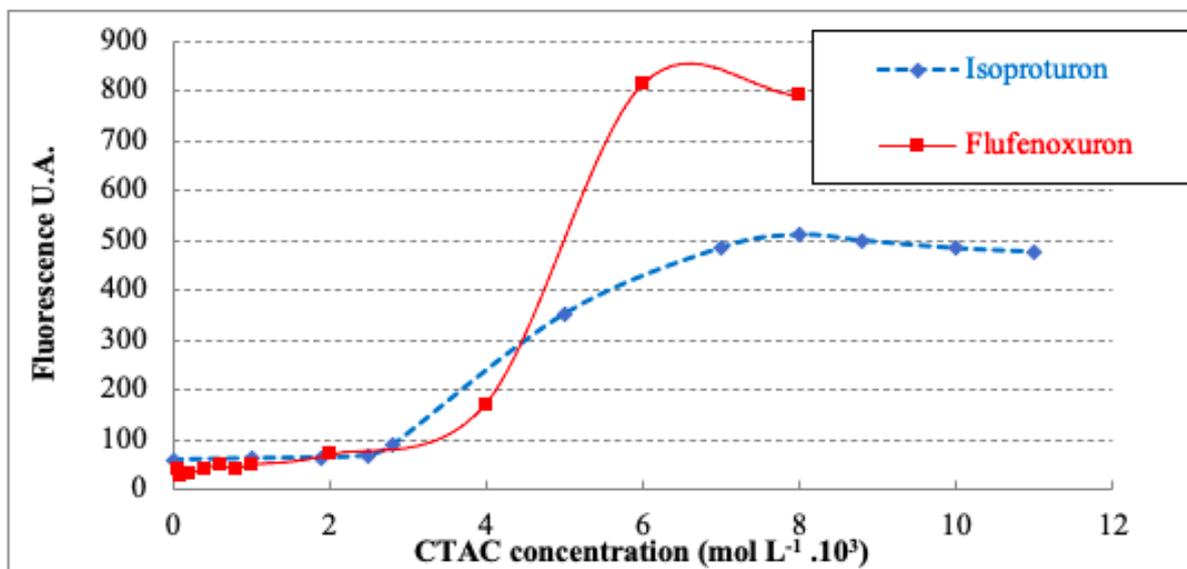


Figure IV- 13 : Effet de la concentration du CTAC sur l'intensité du PIF pour l'isoproturon ($3,1 \mu\text{g mL}^{-1}$) et le flufenoxuron ($2 \mu\text{g mL}^{-1}$).

IV-5.4. Validation des méthodes pour la détermination des pesticides

IV-5.4.1. Détermination par fluorescence photo-induite

Pour EWMEPIF et EWMEPIF+, les expériences sont réalisées dans les conditions optimales pour chaque pesticide. Le débit a été ajusté pour obtenir un temps d'irradiation de 6 min pour l'IPU et de 1,30 min pour le FFU dans le photoréacteur. Pour chaque acquisition de fluorescence, les quatre longueurs d'onde d'excitation sont utilisées et quatre spectres sont enregistrés (Fig. IV-14). Il est alors possible de conserver la meilleure longueur d'onde d'excitation pour exciter les photoproduits du PIF, à savoir : 250 nm pour l'IPU et 300 nm pour le FFU. L'intensité de l'émission de fluorescence a été mesurée à 374 nm pour l'IPU et 454 nm pour le FFU.

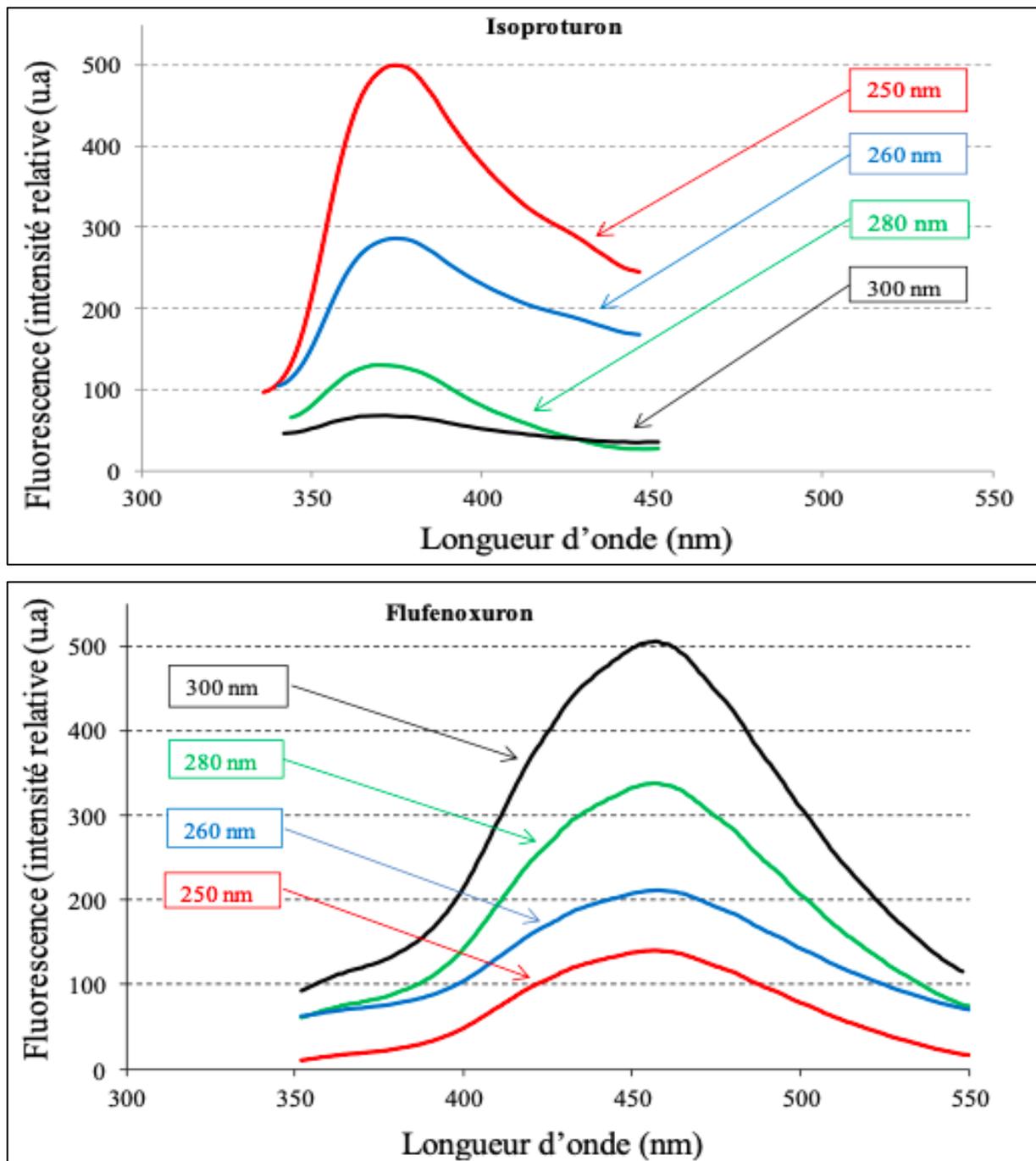


Figure IV- 14 : Spectres d'émission de fluorescence obtenus, en intensité relative, pour chaque analyte aux longueurs d'onde d'excitation de 250, 260, 280, 300 nm, pour l'isoproturon et le flufenoxuron.

Des courbes d'étalonnage ont été construites en préparant des échantillons triples, contenant des concentrations croissantes de chaque pesticide avec EWMEPIF et EWMEPIF+ (Fig. IV-15). L'étude a été réalisée avec des gammes de concentration de 0,008 à 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour l'IPU et de 0,001 à 2 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour le FFU.

Avec l'EWMEPIF, le FFU donne le résultat le plus sensible avec une pente de 227,65 AU. mL.mg^{-1} , tandis que l'IPU est moins sensible avec une pente de 155,66 AU. mL.mg^{-1} . Avec

l'EWMEPIF+, la FFU donne également le résultat le plus sensible avec une pente de 52621,2 UA. mL.mg⁻¹, tandis que l'IPU est moins sensible, avec une pente de 46195,1 UA. mL.mg⁻¹. La linéarité de la courbe d'étalonnage a été évaluée par une analyse de variance (tableau IV-11) pour les trois pesticides.

Des mesures ont été effectuées simultanément en utilisant EWMEPIF et EWMEPIF+, sur les mêmes échantillons, afin de comparer leurs résultats. Avec l'EWMEPIF+, nous avons obtenu des valeurs de limites de détection de 0,20 et 1,41 ng mL⁻¹, respectivement pour le FFU et l'IPU ; qui sont inférieures à celles obtenues avec la méthode EWMEPIF : 0,49 et 2,15 ng mL⁻¹ pour le FFU et l'IPU respectivement ; ce qui montre que l'EWMEPIF+ est plus sensible (tableau IV-12).

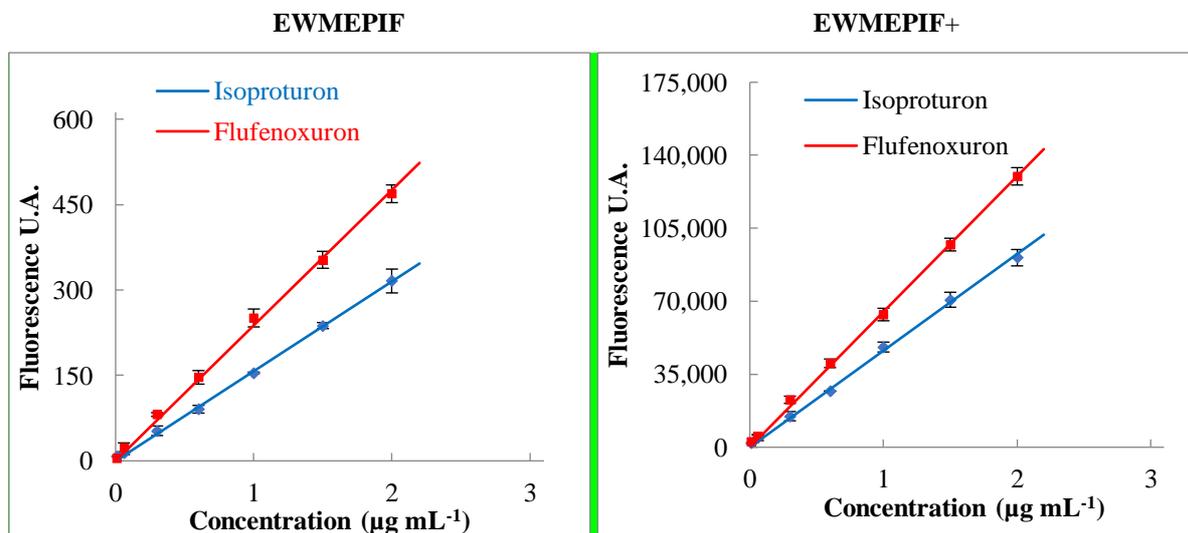


Figure IV- 15 : Courbes d'étalonnage de l'isoproturon et du Flufenoxuron PIF.

Tableau IV- 11 : Paramètres d'évaluation des fonctions linéaires de la méthode EWMEPIF et EWMEPIF+ par analyse de variance à un niveau de confiance de 5%.

		EWMEPIF		EWMEPIF+	
		IPU	FFU	IPU	FFU
ANOVA 1	V _{REG}	2,494 10 ⁵	5,353 10 ⁵	2,197 10 ¹⁰	2,848 10 ¹⁰
	V _{RES}	18,985	54,355	3,474 10 ⁶	4,220 10 ⁶
	p value	0,000	0,000	0,000	0,000
ANOVA 2	V _{LOF}	25,331	43,33	2,019 10 ⁶	7,989 10 ⁶
	V _{PE}	16,719	58,29	3,994 10 ⁶	2,874 10 ⁶
	p value	0,247	0,6039	0,767	0,060

Tableau IV- 12 : Chiffres de mérite analytique des deux pesticides et performances des méthodes EWMEPIF et EWMEPIF+.

	EWMEPIF		EWMEPIF+	
	IPU	FFU	IPU	FFU
Pente	155,65	227,647	46,19 10 ³	52,62 10 ³
Ordonnée à l'origine	3,12	4,547	1,05 10 ³	1,38 10 ³
Écartype	1,42	2,40	6,09 10 ²	6,71 10 ²
P value	0,050	0,0742	0,0997	0,0537
LD (ng mL ⁻¹)	2,15	0,49	1,41	0,20
LQ (ng mL ⁻¹)	6,45	5,88	4,25	2,95

IV-5.5. Applications analytiques

IV-5.5.1. Détermination par mesure PIF

La méthode a été testée par des études de récupération effectuées sur des échantillons d'eau de la rivière Penfeld (France, district de Bretagne), et de l'eau du robinet de la ville de Brest (France). Les échantillons ont été analysés par EWMEPIF et EWMEPIF+ en utilisant la méthode d'addition standard (fig. IV-16). Ils ont été initialement enrichis à 0,2 µg mL⁻¹ pour l'IPU et le FFU. Des concentrations croissantes d'IPU et de FFU ont été ajoutées à ces échantillons, et les courbes d'addition standard obtenues ont été comparées aux courbes d'étalonnage. La linéarité des courbes d'addition standard a également été testée par analyse de variance. Dans tous les cas, la régression est significative, sans manque d'ajustement (au niveau de confiance de 5 %), ce qui signifie que le modèle linéaire est validé. Le parallélisme entre les courbes d'addition des standards et la courbe d'étalonnage de référence a ensuite été évalué par un test t de student (tableau IV-13). Pour chaque pesticide, la valeur t de Student tabulée (niveau de confiance de 5 %) est supérieure à la valeur t calculée de la différence, ce qui montre l'absence de différence significative entre les pentes des courbes d'addition standard et la pente de la courbe d'étalonnage de référence. Ces résultats montrent l'absence d'effet significatif de matrice.

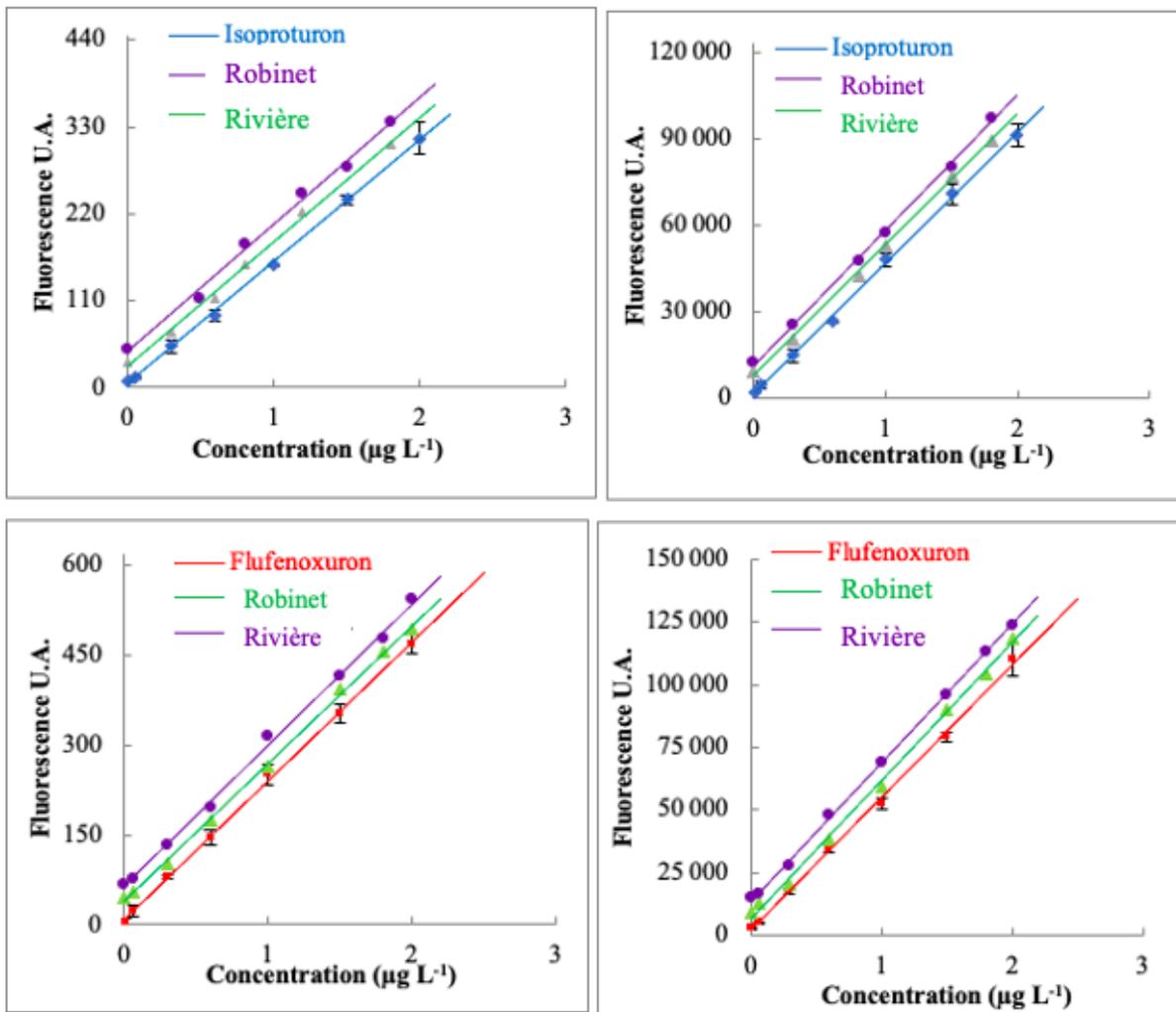


Figure IV- 16 : Courbes d'étalonnage de l'isoproturon et du Flufenoxuron PIF.

Tableau IV-13 : Comparaison des pentes de la courbe d'addition standard et de la courbe d'étalonnage par une différence t de Student.

A : EWPIF						
	IPU	Rivière	Robinet	FFU	Rivière	Robinet
Pente	155,65	156,86	157,7	227,64	230,02	229,9
Écartype	2,12	4,22	4,36	3,25	4,14	3,10
DL		11	11		13	13
<i>t_D</i>		0,669	1,106		1,209	1,372
<i>t_s</i> (5%)		2,201	2,201		2,160	2,160
DS		Pas	Pas		Pas	Pas

B: EWPIF+						
	IPU	Rivière	Robinet	FFU	Rivière	Robinet
Pente	46,19 10³	49,01 10³	47,08 10³	52,62 10³	52,98 10³	52,96 10³
Écartype	678,200	3899,560	4086,120	905,18	804,92	1220,920
DL		11	11		13	13
<i>t_D</i>		2,052	0,607		1,43	1,251
<i>t_s</i> (5%)		2,201	2,201		2,160	2,160
DS		Pas	Pas		Pas	Pas

DL : degrés de liberté ; *t_D* : valeur de Student calculée de la différence entre les deux pentes ; *t* : valeur t de Student tabulée ; DS : différence significative.

IV-5.5.2. Détermination par mesure d'absorbance

IV-5.5.2.1 Détermination de l'absorbance

Le profenofos, qui est non fluorescent et non photosensible, est déterminé par absorbance. Une courbe d'étalonnage a été construite en préparant des échantillons en triplicata. On obtient un résultat sensible avec une pente de 0,1584 AU.mL.mg⁻¹. La linéarité de la courbe d'étalonnage par absorbance a été validée par une analyse de variance. La valeur de la limite de détection obtenue pour le profenofos est de 101 ng.mL⁻¹. Bien sûr, la sensibilité est plus faible que par fluorescence photo-induite. Cependant, la mesure de l'absorbance pourrait également donner une alerte en cas de contamination importante.

Comme dans le cas de la détermination du PIF, les échantillons de profenofos ont été analysés en utilisant la méthode des ajouts standards (Fig.IV-18). Dans tous les cas, la régression linéaire est significative, sans manque d'ajustement, et les pentes de la courbe d'étalonnage ne sont pas significativement différentes de celle de l'addition standard.

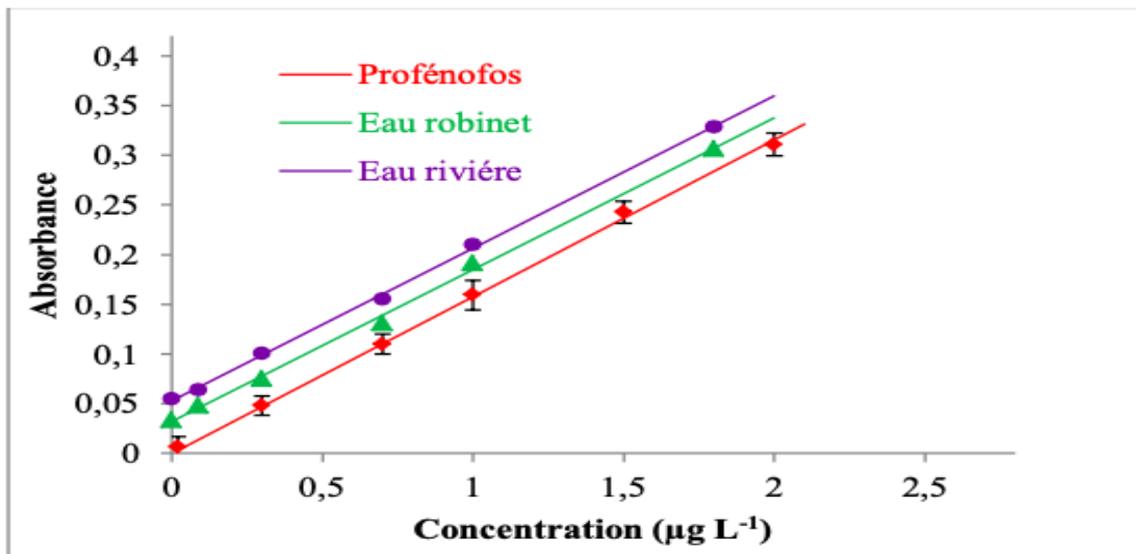


Figure IV- 17 : Courbes d'addition standard et d'étalonnage de référence du profenofos par mesure d'absorbance.

IV-5.6. Validation des méthodes pour les applications

Pour valider la méthode, une étude de récupération a été réalisée en dopant chaque échantillon d'eau avec une quantité appropriée d'IPU et de FFU. La récupération en fonction de la concentration est représentée sur la figure IV-19. Cela permet une interprétation visuelle et facile des résultats de récupération. La valeur de l'écart maximal admissible (EMA) (ligne pointillée sur les figures) a été fixée aux valeurs admises, à savoir : $\pm 5\%$ pour l'étalonnage ; $\pm 10\%$ pour le point d'étalonnage le plus bas. On peut voir que pour chaque point, et leur incertitude, les résultats sont dans les limites de $\pm 05\%$ de l'EMA. Les premiers niveaux de calibration ont une plus grande incertitude mais sans dépasser les limites de $\pm 10\%$. Ces résultats montrent la bonne performance des études de récupération.

Les méthodes EWMEPIF et EWMEPIF+ sont donc appropriées pour déterminer les pesticides dans les échantillons d'eau de rivière et d'eau du robinet, mais la détection par EWMEPIF+ donne les meilleurs résultats.

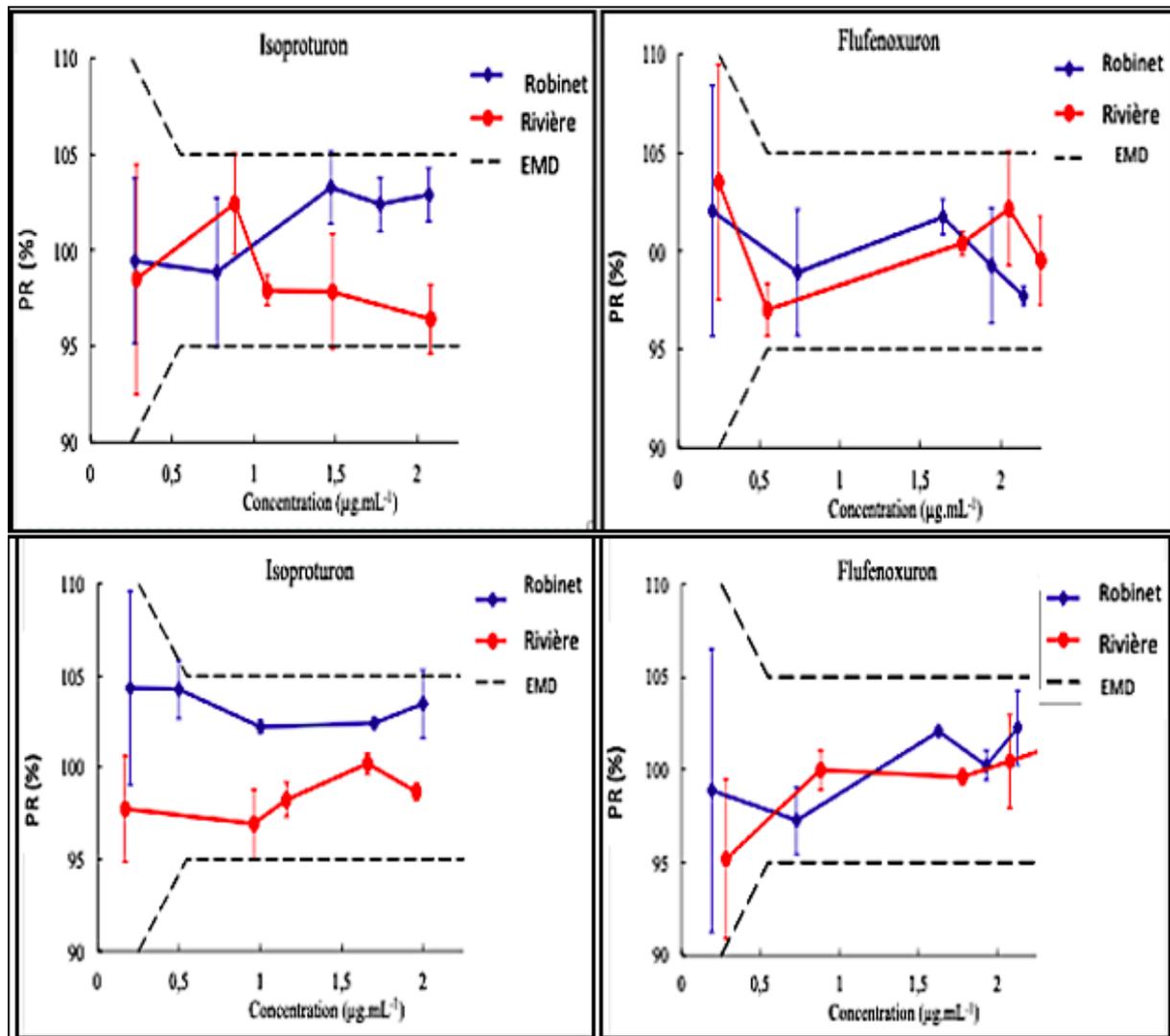


Figure IV- 18 : Courbe de récupération pour l'isoproturon et le flufenoxuron dans l'eau du robinet et l'eau de rivière : a) EWMEPIF ; b) EWMEPIF+.

IV-5.7. Validation par mesure de l'absorbance

Comme pour la détermination de la fluorescence photo-induite, les valeurs de récupération étaient proches de 100 % (96 % à 101 %). L'écart-type relatif de la concentration était compris entre 3,2 % et 5,8 % (tableau IV-14). Afin de démontrer l'utilisation pratique de la méthode pour des échantillons d'eau du robinet et d'eau de rivière, nous avons réalisé des points de test à des concentrations qui ne correspondaient pas à celles utilisées pour les courbes d'étalonnage. Pour les points de test, les concentrations prédites ne sont pas significativement différentes de la valeur réelle par un test t de Student.

Tableau IV- 13 : Valeurs de récupération obtenues dans des échantillons d'eau de rivière et d'eau du robinet pour la détermination du Profenofos par absorbance.

	C_{aj} ($\mu\text{g/mL}$)	$C_t \pm \text{écartype}$ ($\mu\text{g/mL}$)	PR (%)	PMR (%) \pm écartype
Eau robinet				
Profenofos	0,7	$0,62 \pm 0,09$	$89 \pm 0,11$	$90 \pm 3,20$
	0,9	$0,76 \pm 0,11$	$85 \pm 0,11$	
	1,2	$1,10 \pm 0,15$	$92 \pm 0,12$	
	1,8	$1,74 \pm 0,11$	$97 \pm 0,09$	
	2,0	$1,77 \pm 0,16$	$88 \pm 0,01$	
Eau rivière				
Profenofos	0,7	$0,66 \pm 0,41$	$95 \pm 0,14$	$97 \pm 6,8$
	0,9	$0,91 \pm 0,12$	$100 \pm 0,47$	
	1,2	$1,10 \pm 0,06$	$95 \pm 0,28$	
	1,8	$1,74 \pm 0,41$	$98 \pm 0,30$	
	2,0	$2,01 \pm 0,12$	$100 \pm 0,12$	

C_{aj} : Concentration ajoutée, C_t : Concentration trouvée, PR : Pourcentage de récupération, PMR : Pourcentage Moyenne de récupération

IV-6. CONCLUSION

Nous avons développé dans cette partie deux nouveaux prototypes (EWPIF et EWPIF+) et EWMEPIF pour la détection de pesticides ayant des propriétés de fluorescence variable dans l'eau. La méthode (EWPIF et EWPIF+) a été appliquée à la détermination du fipronil, de l'acétamipride et du cyprodinil, trois pesticides fluorescents dans l'eau sous irradiation UV. Egalement, deux autres pesticides à savoir la trifluraline et de la pendiméthaline ayant une fluorescence très faible dans l'eau ont été aussi analysés par absorbance. Des mesures continues de cette dernière entre dans l'objectif de s'assurer d'une alerte maximale en cas de présence d'éléments non détectables par fluorescence dans le but de ne pas sous-estimer la détermination de la fluorescence et de ne pas manquer une alerte.

Et de meilleures performances analytiques ont été enregistrées en utilisant quatre diodes à des longueurs d'onde différentes. Les applications analytiques sur des eaux naturelles dopées du Sénégal et de la France (district de Brest) ont donné des taux de récupération très satisfaisants. Toutefois, une meilleure sensibilité a été obtenue par EWPIF+.

Ainsi il est possible de maximiser l'excitation, d'augmenter la sensibilité et la spécificité pour obtenir des limites de détection meilleures.

La deuxième méthode EWMEPIF, est marquée par l'utilisation du CTAC, pour renforcer la sensibilité de la méthode précédente. Elle offre la possibilité de détecter par fluorescence les pesticides ayant une fluorescence résiduelle dans l'eau.

Pour les pesticides non fluorescents, nous avons obtenu des résultats analytiques satisfaisants avec une courbe d'étalonnage linéaire dans la gamme de 50 à 2000 ng mL⁻¹ avec de meilleures limites de détection.

Grâce à la sensibilité accrue de la fluorescence en milieu micellaire, les objectifs ont été atteints pour développer une méthode de surveillance tout en évitant toute étape de préconcentration utilisant des systèmes fluidiques complexes comme dans certains autres appareils commerciaux [13- 15]. Nos résultats montrent que les méthodes EWMEPIF et EWMEPIF+ peuvent être appliquées comme système d'alerte pour surveiller les résidus de pesticides dans les eaux naturelles.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE IV

- [1] Directive 2008/105/EC of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, vol. OJ L. 2008. Consulté le : 2 décembre 2021. [En ligne]. Disponible sur : <http://data.europa.eu/eli/dir/2008/105/oj/eng>
- [2] P. A. Diaw et al., « Photochemically-Induced Fluorescence Properties of Two Benzoyl- and Phenylurea Pesticides and Determination in Natural Waters », *J. Fluoresc.*, vol. 24, n° 4, p. 1319-1330, juill. 2014, doi: 10.1007/s10895-014-1418-8.
- [3] P. A. Diaw et al., « Determination of phenylurea pesticides by direct laser photo-induced fluorescence », *Talanta*, vol. 116, p. 569-574, nov. 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2013.07.014.
- [4] J. P. Bakhom et al., « Development of a new automatic on-site detector of pesticides in natural waters by photo induced fluorescence, application to three phenylurea and benzoylurea herbicide », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 214, p. 285-293, mai 2019, doi: 10.1016/j.saa.2019.02.034.
- [5] E. J. Llorent-Martínez, M. L. Fernández-de Córdoba, A. Ruiz-Medina, et P. Ortega-Barrales, « Reagentless Photochemically-Induced Fluorimetric Determination of Fipronil by Sequential-Injection Analysis », *Analytical Letters*, vol. 44, n° 16, p. 2606-2616, nov. 2011, doi: 10.1080/00032719.2011.553006.
- [6] Bakhom J P, Mbaye O M A, Diaw P A, Mbaye M, Cisse L, Gaye-Seye M D, Coly A, Le Jeune B, Giamarchi P. Analyze of oxadiazon herbicide in natural waters samples by a micellar-enhanced photo-induced fluorescence. *analytical science*, 36 (2020) 447-452.
- [7] García-Campaña A M, Aaron J J, Bosque-Sendra J M. Micellarenhanced photochemically induced fluorescence detection of chlorophenoxyacid herbicides. Flow injection analysis of mecoprop and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Talanta* 55 (2001) 531-539.
- [8] De la Guardia M, Hernandez M L, Sancenon S, Carrion J L. Micellar fluorescence enhancement of carbamate pesticides. *Colloids and Surfaces* 48 (1990) 57-64.
- [9] Coly A, Aaron J-J. Photochemically-induced fluorescence determination of sulfonylurea herbicides using micellar media. *Talanta* 49 (1999) 107-117.
- [10] Coly A, Aaron J-J. Simultaneous determination of sulfonylurea herbicide synthetic binary mixtures by a partial least square method combined with micellar-enhanced photochemically induced fluorescence application to tap water analysis Macedonian. *Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, 27(2) (2009) 33-40.
- [11] Bautista A, Aaron J J, Mahedero M C, Muñoz de la Pena. A. Usefulness of micellar media for the quantitative analysis of phenylurea herbicides in water by photochemically induced fluorescence. *Analisis*, 27 (1999) 857-863.

- [12] Irace-Guigand S, Leverend E, Gaye-Seye M D, Aaron J J. A new on-line micellar- enhanced photochemically induced fluorescence method for determination of phenylurea herbicide residues in water. *Luminescence*, 20 (2005) 138-142.
- [13] Mbaye M, Gaye Seye M D, Coly A, Tine A, Aaron J J. Usefulness of cyclodextrin media for the determination of alpha-cypermethrin by photochemically induced fluorescence: analytical applications to natural waters. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 394(4) (2009) 1089-1098.
- [14] García-Campaña A M, Aaron J J, Bosque-Sendra J M. Micellarenhanced photochemically induced fluorescence detection of chlorophenoxyacid herbicides. Flow injection analysis of mecoprop and 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Talanta* 55 (2001) 531-539.
- [15] Roig B, Delpla I, Baurès E, Jung A V, Thomas O. Analytical issues in monitoring drinking-water contamination related to short-term, heavy rainfall events. *Trends Analytical Chemistry*, 30 (2011) 1243-1251.

CHAPITRE V

SYSTEME D'ALERTE PRECOCE SUR SITE A HAUTE
SENSIBILITE POUR LA SURVEILLANCE DES PESTICIDES
PAR FLUORESCENCE PHOTO-INDUITE (HSEWPIF).

V-1. INTRODUCTION

L'objectif de ce travail est d'introduire un nouveau système d'alerte précoce de surveillance de la qualité de l'eau à haute sensibilité utilisant la fluorescence induite par la lumière (HSEWPIF) pour la surveillance des pesticides. Le système de détection est basé sur la fluorescence photo-induite (PIF) classique, qui est utilisée pour les transformer en photoproduits hautement fluorescents après irradiation UV dans différentes matrices [1- 5]. Comme démontré dans les chapitres précédents, cette méthode PIF a été améliorée dans l'objectif de gagner en rapidité, sélectivité et sensibilité.

En passant de la PIF micellaire au mélange binaire à la PIF laser, [6- 11] ces différents auteurs ont pu augmenter la sensibilité et la sélectivité de la méthode PIF classique.

Par la suite, pour la première fois un détecteur automatique sur site pour la protection des eaux contre les hydrocarbures est utilisé pour diverses installations industrielles [12].

Dans le chapitre précédent, nous avons développé une méthode de suivi en ligne pour la surveillance de ces installations industrielles. Elle décrit des prototypes similaires à un système d'alerte précoce de surveillance de la qualité de l'eau sur site pour la quantification des pesticides dans les eaux naturelles par fluorescence et absorbance en milieu aqueux et micellaire [13, 14]. Dans cette partie du travail, l'objectif est de développer un système de surveillance des pesticides plus rapide et plus sensible. C'est ainsi que nous avons développé une nouvelle évolution du détecteur automatique de pesticides, appelé le HSEWPIF.

Ce prototype HSEWPIF a été utilisé ici pour le suivi dans les eaux le fipronil (FPN) et le monolinuron (MNL), deux exemples de pesticides largement utilisés au Sénégal. Les performances analytiques ont été ainsi déterminées et des applications analytiques ont été réalisées sur des eaux de Céane et du robinet de la zone de Mbeubeuss.

V-2. CONCEPTION DU SYSTEME HSEWPIF

Ce système repose sur différentes étapes de l'évolution du montage.

Tout d'abord, pour permettre à la fois une formation plus rapide des composés PIF et une augmentation de la sensibilité, les lampes à mercure haute pression sont remplacées par les nouvelles lampes UV-C présentées au chapitre III. Ces dernières, ont une efficacité plus élevée à la longueur d'onde 254 nm, raison pour laquelle, elles sont utilisées pour former les photoproduits [15].

- La deuxième étape consiste à augmenter la puissance d'excitation en utilisant simultanément deux LED UV pour chaque longueur d'onde d'excitation. Cela permet d'augmenter d'un facteur ou deux l'émission de fluorescence des photoproduits.
- Dans la troisième étape, l'objectif est d'éviter la saturation du spectrophotomètre par le signal de Rayleigh. En effet, une des limites du dispositif du chapitre précédent rencontrée était la saturation du spectrophotomètre. Pour cette raison, des filtres passe-haut sont utilisés pour couper le signal Rayleigh généré par les LEDs. Cela évite de saturer le spectrophotomètre et permet d'augmenter le rapport signal/bruit.
- Enfin les quatre longueurs d'onde d'excitation, à 250, 260, 280 et 300 nm sont conservées, comme présentées au chapitre IV, pour exciter les photoproduits. Cela permet de conserver pour l'analyse la longueur d'onde la plus efficace conduisant à la plus forte intensité de fluorescence. Ces longueurs d'onde ont été choisies pour couvrir la plage d'excitation d'un grand nombre de photoproduits PIF de pesticides.

Le prototype HSEWPIF utilise également l'absorption UV pour détecter toute augmentation importante de la matière organique en suspension et dissoute, qui pourrait perturber la mesure de la fluorescence et conduirait à manquer l'alerte.

Cependant pour sa réalisation différents paramètres ont été optimisés. Et une des particularités de cette méthode est que les tubes à essai sont remplacés par des capillaires en téflon mesurant trois mètres (Fig. V-1).

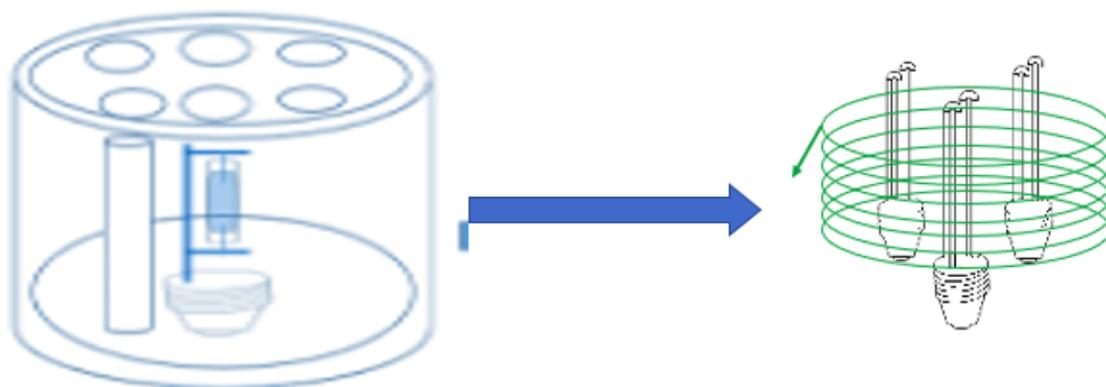


Figure V- 1 : Diagramme des systèmes d'irradiation : lampe à décharge de mercure aux lampes germicides UV-C intégré à une bobine en tube téflon (3m de long, 3mm de diamètre interne).

L'utilisation du serpentín nécessite des optimisations et pour cela l'ACP était testé avec le diode à 300 nm correspondant à la longueur d'onde d'excitation.

Le solvant utilisé est l'eau distillée avec un volume V du pesticide mère.

V-3. OPTIMISATION DES DIFFERENTS PARAMETRES

V-3.1. Pompe

Ce réglage correspond à une optimisation du temps d'irradiation et du débit. Cela se fait en faisant varier l'intensité en fonction du débit ou de l'affichage de la pompe ou encore du débit et de l'affichage en fonction du temps d'irradiation.

C'est ainsi que nous avons mis en place un tableau excel, permettant de fixer directement l'affichage de la pompe en connaissant le temps d'irradiation optimal du pesticide.

Ainsi pour chaque pesticide à analyser, la connaissance de son temps d'irradiation nous renseigne sur la valeur de l'affichage correspondante.

V-3.2. Optimisation du temps d'intégration, moyenne et boxcar

Pour manipuler le logiciel du spectrophotomètre, nous avons besoin de connaître les paramètres optimaux d'analyse. Cela revient à choisir un temps d'intégration, une moyenne et un boxcar donnant le moins de bruit possible. Pour ce faire, nous avons considéré deux possibilités :

- une en fixant une valeur d'intégration de dix secondes sur une moyenne de six
- et l'autre sur une intégration de vingt avec une moyenne de trois,

tous les deux prenant un même boxcar de cinquante.

- Le temps d'intégration :

Il indique le temps d'intégration du spectromètre. Plus ce temps est élevé, plus le détecteur surveille longtemps les photons entrants.

- Scanne à la moyenne :

Spécifie le nombre d'acquisitions spectrales discrètes que le pilote du dispositif accumule avant que le spectrophotomètre ne reçoive un spectre. Plus la valeur est élevée, meilleur est le rapport signal/bruit (S : N). Ce rapport s'améliore par la racine carrée du nombre de balayages dont la moyenne est calculée.

- Boxcar :

Il a pour fonction le lissage des largeurs des spectres. Il mesure la moyenne des données spectrales afin d'obtenir des spectres lisses. On notera que plus la valeur est élevée plus les données sont lissées et meilleur est le rapport signal sur bruit.

Et pour tester tous ces différents paramètres énumérés, l'optimisation du temps d'intégration 10 s, moyenne 6 sera comparée à une intégration pour 20 s, moyenne trois et tous les deux sont réglés à la valeur de boxcar égal à 50.

L'ACP a été choisi à des concentrations variées comme pesticide témoin. Une première mesure a été effectuée sur l'eau distillée, une deuxième et une troisième avec l'ACP à des concentrations respectives de 0, 1 et 1,5 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (tableau V-1). Et la figure V-2 est une représentation de l'ensemble des résultats obtenus.

Tableau V- 1 : Optimisation du rapport signal sur bruit.

	Acétamipride					
	20 secondes-Moyenne 3			10 seconde-Moyenne 6		
Concentrations ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	0 (H ₂ O)	1	1,5	0 (H ₂ O)	1	1,5
Bruit	20,71	151,32	258,06	2,40	15,74	33,78
Signal à 370 nm	283,97	864,66	1295,01	367,03	425,81	502,19
Signal-eau à 370 nm		580,69	1011,04		58,78	135,16
Signal/Bruit		3,84	3,92		3,74	4,00

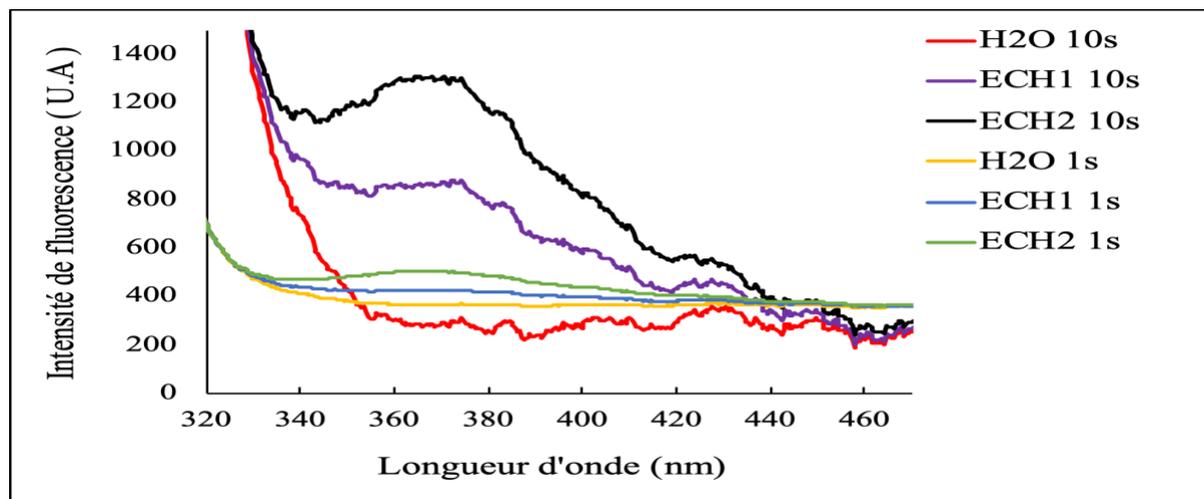


Figure V- 2 : Comparaison du bruit de fond en fonction des données du temps d'intégration et de la moyenne.

V-3.3. Optimisation de la sensibilité des diodes

Cette partie du travail prendra en compte tous les paramètres optimisés précédemment.

Un branchement en série des diodes a été monté pour la réalisation de cette méthode. A l'aide d'un multimètre, nous contrôlons la tension et l'ampérage aux bornes de chacune des deux diodes branchées en série qui ne doivent pas dépasser 80 mA et 10 V.

Le réglage des différentes diodes utilisées est mentionné dans le tableau ci-dessus.

Tableau V- 2 : Réglage du voltmètre et ampèremètre pour le contrôle des diodes.

Nom	Réglage utilisé			
	Volts	m.A		
260 anciennes	9	70		
260 nouvelles	6	80		
260 en série (ancienne en première)	15,2	70	260 ancienne	9,08 V
280	8	80		
275	6,2	80		
280 (en première) et 275 en série	14	80	280	7,8 V

V-3.4. Optimisation du rapport signal sur bruit prenant en compte les diodes

Partant toujours des paramètres optimisés, on a déterminé le rapport signal sur bruit de chaque pesticide en présence ou non de filtre combiné au choix du nombre de diodes excitatrices au spectrophotomètre.

Par conséquent le rapport S/B de chaque pesticide est calculé.

Voici le schéma proposé :

- Un branchement sans filtre avec une diode
- Un branchement avec filtre avec une diode
- Un branchement sans filtre avec deux diodes
- Un branchement avec filtre avec deux diodes

Après ces différentes options de branchement, le calcul du bruit (écartype) puis du rapport signal sur bruit a été effectué. Et c'est par là que découle la finalité de l'optimisation proposée pour la réalisation de cette nouvelle méthode de détection de pesticide.

Et pour toutes nos analyses, ce modèle a été adopté afin d'obtenir des limites de détection deux fois plus basses que celles obtenues dans les méthodes développées précédemment.

V-4. DEVELOPPEMENT D'INSTALLATIONS EXPERIMENTALES

Le prototype HSEWPIF, décrit dans la Figure V-3, utilise une pompe péristaltique pour l'échantillonnage et l'envoi à travers le système. Le photo-réacteur est composé d'une bobine en téflon (3m de long, 3mm de diamètre interne), irradiée par des lampes UV-C disposées en son centre (à 3 cm de distance du tube au point le plus proche) pour former les composés PIF.

Le temps d'irradiation est contrôlé en ajustant le débit. Pour les mesures de fluorescence, l'échantillon est ensuite envoyé à la cellule de détection (cellule-1, cylindrique, 0,5 mL).

Les LED UV 250, 260, 280 et 300 nm, sont disposées le long de la cellule-1 pour exciter les photoproduits fluorescents puis conservent les spectres d'émission les plus élevés pour une analyse quantitative afin d'obtenir la meilleure sensibilité. Un contrôle précis du courant de fonctionnement est effectué par un contrôleur électronique ($80 \pm 0,1$ mA) pour éviter la variation temporaire de la puissance des LED ($\pm 0,25\%$). Pour chaque LED, un contrôle de l'intensité Rayleigh est aussi effectué sur l'eau de référence toutes les heures de fonctionnement. Et à chaque longueur d'onde, deux LED UV sont utilisées simultanément pour augmenter la puissance d'excitation à 2 mW et améliorer l'émission de fluorescence des photoproduits. Les deux LED sont disposées face à face de part et d'autre de la cellule-1. Le signal de fluorescence est collecté par une fibre optique pour l'envoyer au niveau du détecteur.

Devant le spectromètre, sont placés des filtres passe-haut utilisés pour couper le signal Rayleigh des LED. Ils sont disposés au bout de la fibre optique, avant d'entrer dans le spectrophotomètre. Ils évitent la saturation du signal afin d'augmenter le rapport signal sur bruit. Le filtre WG295, qui a une transmittance de 1% à 277 nm, 50 % à 299 nm et 90 % à 333 nm, est utilisé pour couper le signal des LED 250 et 260nm. Le filtre WG320, qui a une transmittance de 1 % à 308 nm, 50 % à 325 nm et 90 % à 360 nm, est utilisé pour couper le signal des LED 280 nm et 320 nm (FigV-4).

Pour la mesure de contrôle de l'absorbance, le photo-réacteur est contourné et l'échantillon est envoyé directement à travers une cellule d'écoulement en quartz à deux faces (cellule 2). L'émission des mêmes lampes UV-C est captée par une fibre optique et envoyée à la cellule-2. La lumière transmise est alors captée par une autre fibre optique menant au système de détection. De cette façon, l'absorbance est enregistrée sans aucun coût supplémentaire.

Pour la détection par fluorescence et d'absorbance, le spectromètre 'Flame' est utilisé. Tous les spectres ont été lissés par une procédure de Savitzky-Golay à $\pm 2,5$ nm.

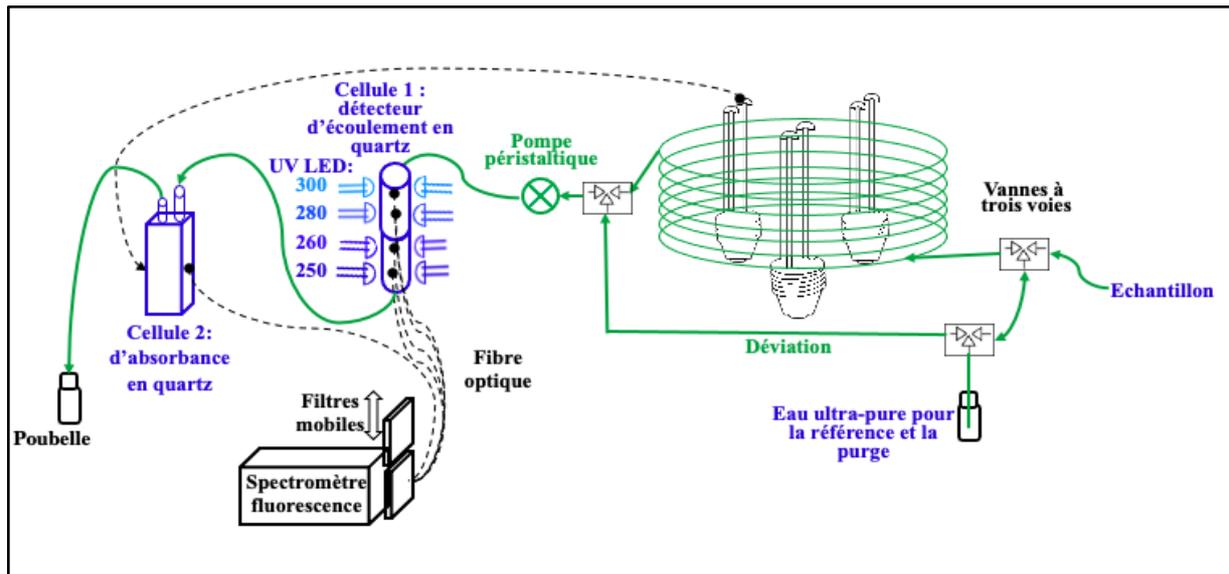


Figure V- 3 : Diagramme du prototype de PIF d'alerte précoce à haute sensibilité : HSEWPIF.

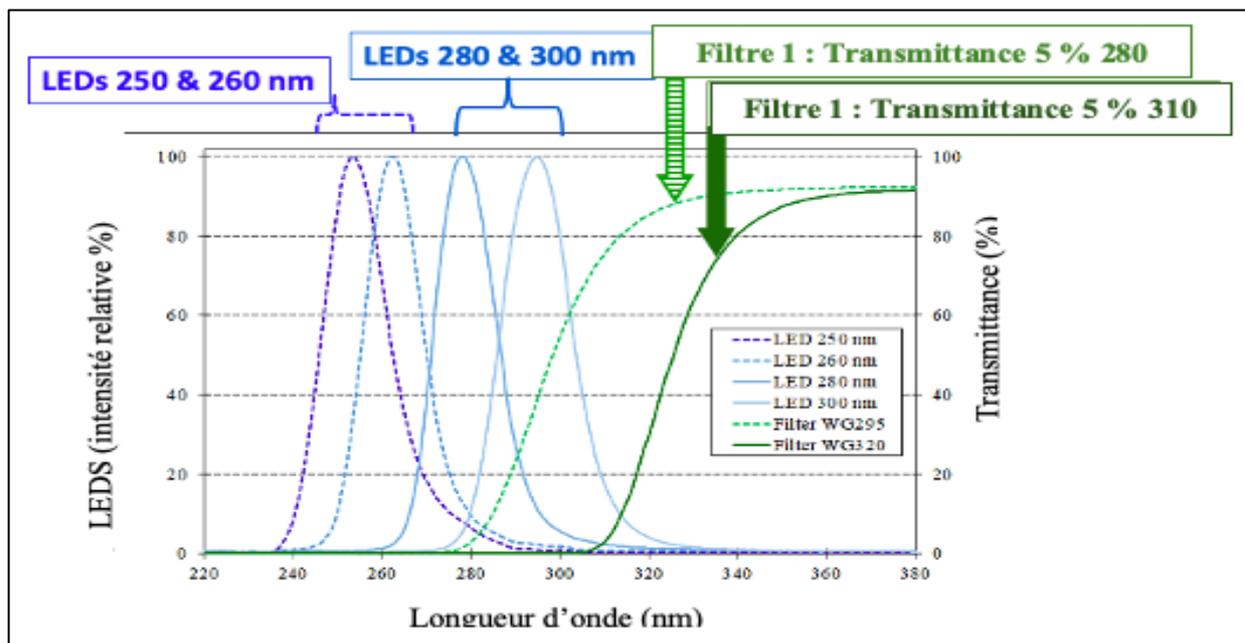


Figure V- 4 : Spectre d'émission des LEDs (axe des y de gauche) et transmittance des filtres (axe des y de droite).

V-5. PROPRIETES DE FLUORESCENCE PHOTO-INDUITE

Le fipronil et le monolinuron ont été choisis pour expérimenter cette nouvelle méthode.

Des solutions de 20 mL de pesticides à la concentration 2,5µg/mL ont été irradiées par les lampes UV-C. Les spectres d'excitation et d'émission montrent deux longueurs d'onde d'excitation à 215 et 265 nm pour une émission à 460 nm pour le fipronil. Pour le monolinuron, on observe une longueur d'onde d'excitation à 280 nm pour une émission à 360 nm (Fig. V-5).

Ces résultats traduisent la formation d'un seul photoproduit pour ces deux pesticides. L'intensité PIF des photoproduits formés a atteint un maximum après des temps d'irradiation de 9 min pour le FPN et 1 min 30 pour le MNL (Fig. V-6 et tableau V-3).

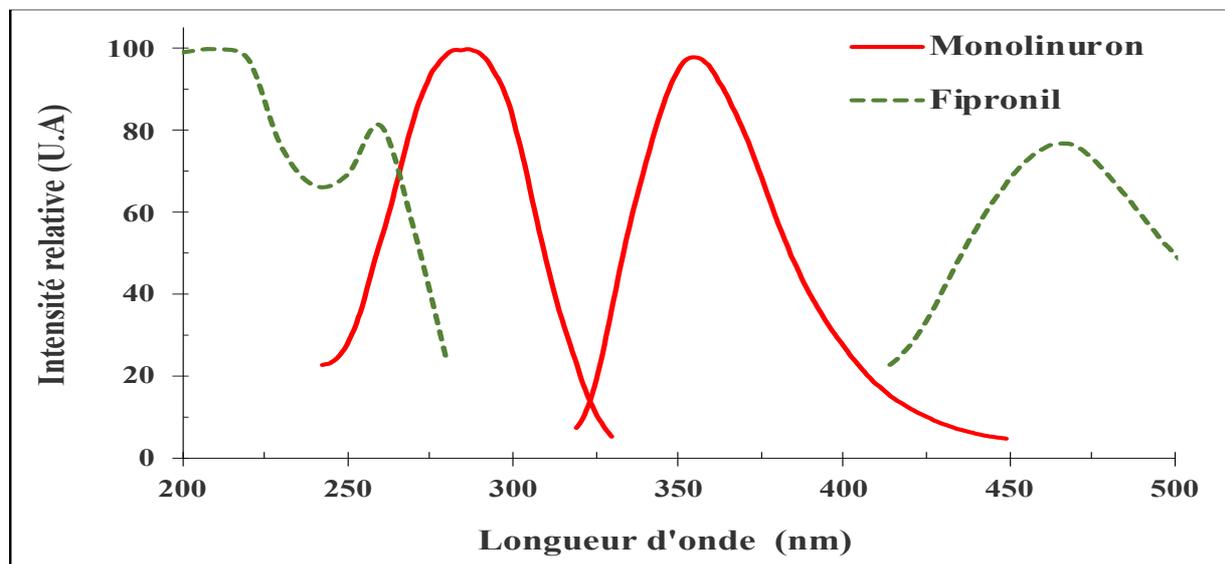


Figure V- 5 : Spectres d'excitation et d'émission PIF du fipronil et du monolinuron ($2 \mu\text{g} / \text{mL}$) dans l'eau après respectivement 9 et 1,30 mn de temps d'irradiation.

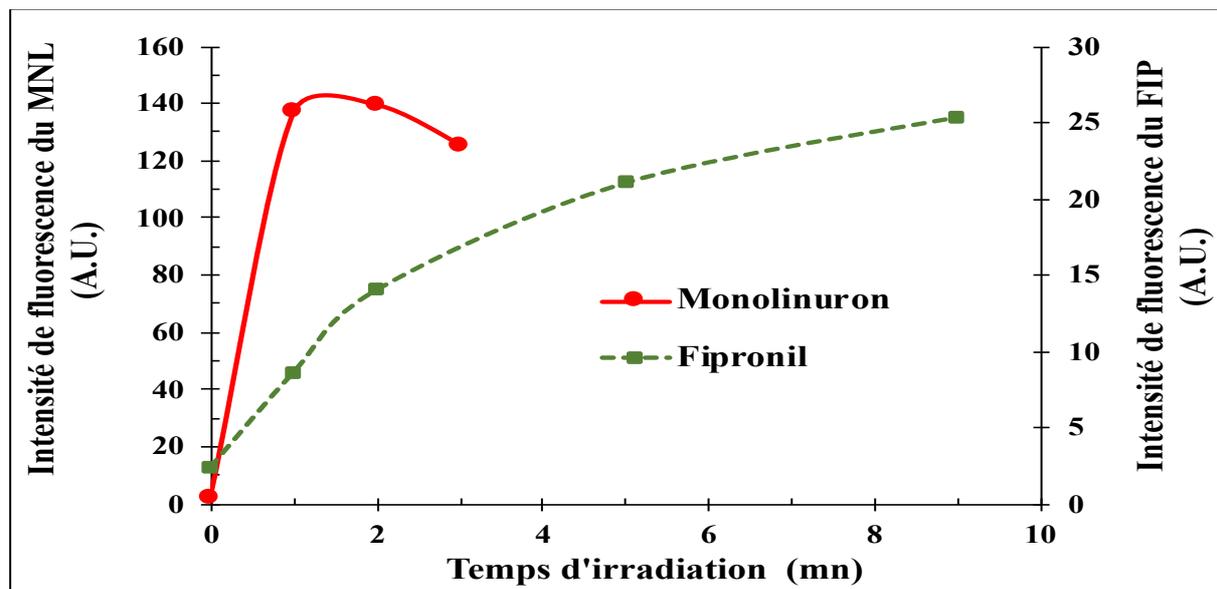


Figure V- 6 : Formation des photoproduits PIF du monolinuron et du fipronil ($2 \mu\text{g} / \text{mL}$) en milieu aqueuse en fonction du temps d'irradiation UV.

Tableau V- 3 : Propriétés spectrales de fluorescence du FPN et MNL (2,5µg/mL) en milieu aqueux.

Pesticides	Absorption native des pesticides(nm)	Temps d'irradiation optimal (min)	Excitation du composé photoinduit (nm)	Émission du composé photo-induit (nm)
Fipronil	223; 285	9,0	215; 265	460
Monolinuron	243	1,5	280	360

V-6. VALIDATION DES METHODES ET APPLICATIONS ANALYTIQUES

V-6.1. Évaluation expérimentale d'une nouvelle configuration

Pour évaluer la pertinence des nouvelles fonctionnalités ajoutées, nous avons mesuré le rapport signal sur bruit dans les différentes configurations expérimentales à savoir : avec une ou deux LED ; avec et sans filtre passe-haut. Nous avons utilisé une concentration de $3 \mu\text{g mL}^{-1}$ pour les deux pesticides et le même temps d'irradiation de 2 mn comme compromis entre le temps d'irradiation optimal de chaque pesticide et la durée acceptable d'une mesure pour effectuer un nombre suffisant d'analyses par heure. La longueur d'onde d'excitation choisie était de 260 nm pour le FPN et de 280 nm pour le MNL.

Les résultats montrent tout d'abord que chaque fonctionnalité utilisée séparément améliore le rapport signal sur bruit (tableau V-4). Avec une LED, l'ajout d'un filtre augmente le rapport signal sur bruit de 1135 à 2313 pour le FPN et de 4495 à 8086 pour le MLN. Sans filtre, l'ajout d'une deuxième LED augmente le rapport signal sur bruit de 1135 à 2539 pour le FPN et de 4495 à 13148 pour le MLN. Ensuite, une interaction positive est mise en évidence entre les deux caractéristiques. L'ajout d'un filtre et d'une seconde LED augmente le rapport signal sur bruit de 1135 à 6375 pour le FPN et de 4495 à 22 875 pour le MLN.

Ces résultats démontrent la pertinence d'utiliser simultanément un filtre passe-haut et une seconde LED pour augmenter à la fois la sensibilité et le rapport signal sur bruit de la méthode.

Tableau V- 4 : Comparaison du rapport signal sur bruit : avec une ou deux LED, et avec et sans filtre passe-haut.

Fipronil		LED 260 nm		Monolinuron		LED 280 nm	
		1	2			1	2
Filtre	Sans	1 153	2 539	Filtre	Sans	4 495	13 148
WG 295	Avec	2 313	6 375	WG320	Avec	8 086	22 875

V-6.2. Étalonnage et détermination des performances analytiques

Des courbes d'étalonnage ont été construites en préparant des échantillons triples contenant des concentrations croissantes de chaque pesticide (Fig. V-7). L'étude a été réalisée avec des plages de concentration de 0,005 à 3 $\mu\text{g mL}^{-1}$ pour les deux pesticides.

Le MNL a donné le résultat le plus sensible avec une pente de 1098 AU.mL.mg^{-1} , tandis que le FPN était moins sensible avec une pente de 459 AU.mL.mg^{-1} .

La linéarité de la courbe d'étalonnage a été évaluée par une analyse de variance (tableau V-5) pour les deux pesticides. La variance de régression (VREG) était significativement supérieure à la variance résiduelle (VRES) dans tous les cas (valeur $p \leq 5\%$), ce qui signifie que la régression était significative. De plus, la variance de manque d'ajustement n'était pas significativement plus élevée que la variance d'erreur pure ($p\text{-value} > 5\%$) validant ainsi le modèle linéaire. Un test t de Student a montré que les intercepts des courbes d'étalonnage n'étaient pas significativement différents de zéro ($p\text{-value} > 5\%$) pour les pesticides. Nous avons obtenu des limites de détection de 1,24 et 0,32 ng mL^{-1} , respectivement pour le FPN et le MNL. Cependant, de meilleures limites de détection ont pu être atteintes au temps d'irradiation optimal pour chaque pesticide. Avec un temps d'irradiation optimal de 9 min, on peut voir sur la figure V-5 que l'intensité de fluorescence du FPN est presque le double (130 au lieu de 70 U.A.) et logiquement on obtient une LD presque deux fois plus faible de 0,68 ng.mL^{-1} .

Pour le MNL, le temps d'irradiation de 2 min est proche de son temps optimal de 1,5 min, par conséquent l'amélioration de la limite de détection est très faible et égale à 0,30 ng mL^{-1} au lieu de 0,32 ng mL^{-1} .

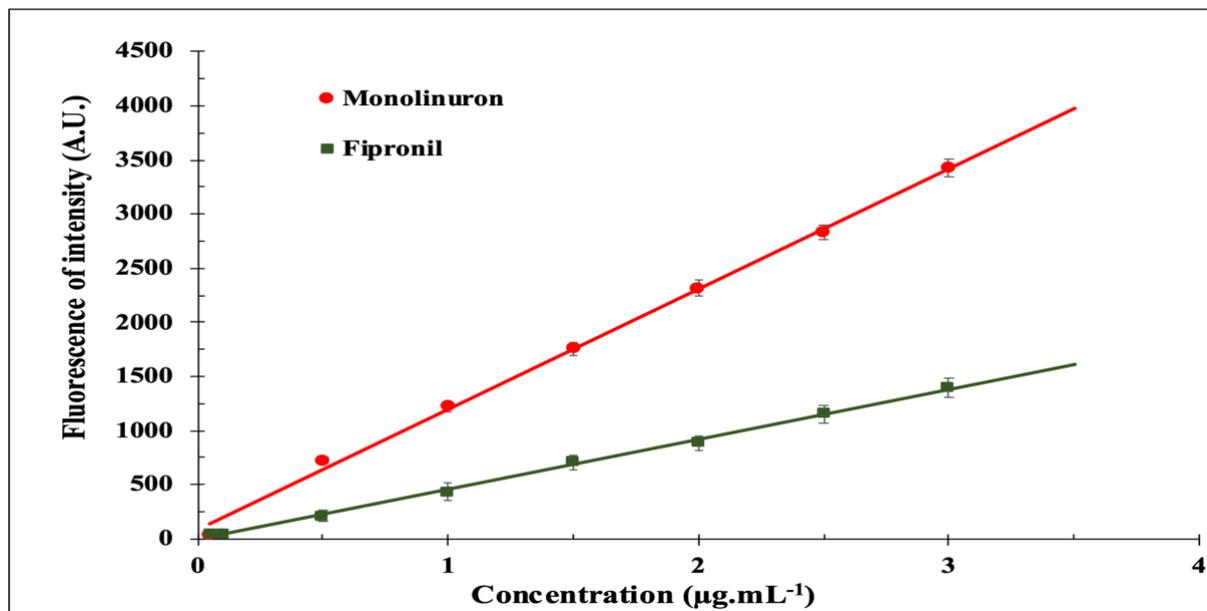


Figure V- 7 : Courbes d'étalonnage du monolinuron et du fipronil.

V-6.3. Applications analytiques sur des matrices naturelles

La méthode a été testée par des études de récupération réalisées sur des échantillons d'eau de Céane et du robinet de Mbeubeuss (Sénégal). Les échantillons ont été analysés en utilisant la méthode d'addition standard. Ils ont été initialement fortifiés à $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$. Des concentrations croissantes FPN et de MNL ont été ajoutées à ces échantillons, et les courbes d'addition standard obtenues ont été comparées aux courbes d'étalonnage (Fig. V-8). La linéarité des courbes d'addition standard a également été testée par analyse de variance. Dans tous les cas, la régression était significative, sans défaut d'ajustement (au niveau de confiance de 5 %), ce qui signifie que le modèle linéaire est validé. Le parallélisme entre les courbes d'addition standard et la courbe d'étalonnage de référence a ensuite été évalué par un test t de Student. Pour chaque pesticide, la valeur t de Student tabulée (niveau de confiance de 5 %) était supérieure à la valeur t calculée de la différence, ne montrant aucune différence significative entre les pentes des courbes d'ajout d'étalon et la pente de la courbe d'étalonnage de référence (tableau V-6). Ces résultats montrent l'absence d'effet de matrice significatif.

Pour valider la méthode, une étude de récupération a été réalisée sur les échantillons dopés et l'évolution des pourcentages de récupération en fonction de la concentration est donnée dans la figure V-9. Ce schéma permet une interprétation visuelle facile des résultats de la récupération [16, 17].

La valeur de l'écart maximum admissible (EMA) (lignes pointillées sur la figure V-9 a été fixée classiquement à $\pm 5\%$ pour l'étalonnage et à $\pm 10\%$ pour les deux points d'étalonnage les plus bas. Le centre des intervalles entre les EMA correspond à une récupération de 100 %.

On constate d'abord que pour chaque point, et leur incertitude, les résultats se situent dans les limites du EMA de $\pm 5\%$. Les premiers niveaux de calibration ont une plus grande incertitude mais sans dépasser les limites de $\pm 10\%$. Ceci confirme la bonne reproductibilité de la méthode proposée. De plus, pour les deux pesticides étudiés, la récupération moyenne est proche de 100%, ce qui inscrit la méthode dans les normes de validation des méthodes analytiques.

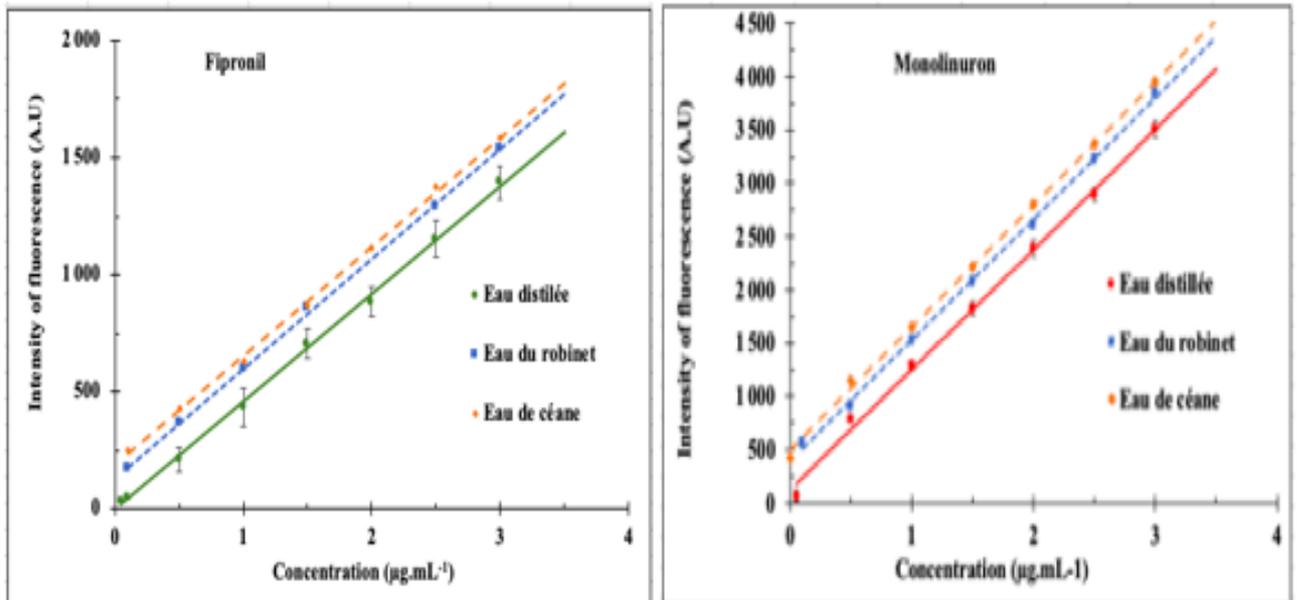


Figure V- 8 : Courbes d'étalonnage et d'addition d'étalons du fipronil et du monolinuron fortifiés à $0,2 \mu\text{g mL}^{-1}$.

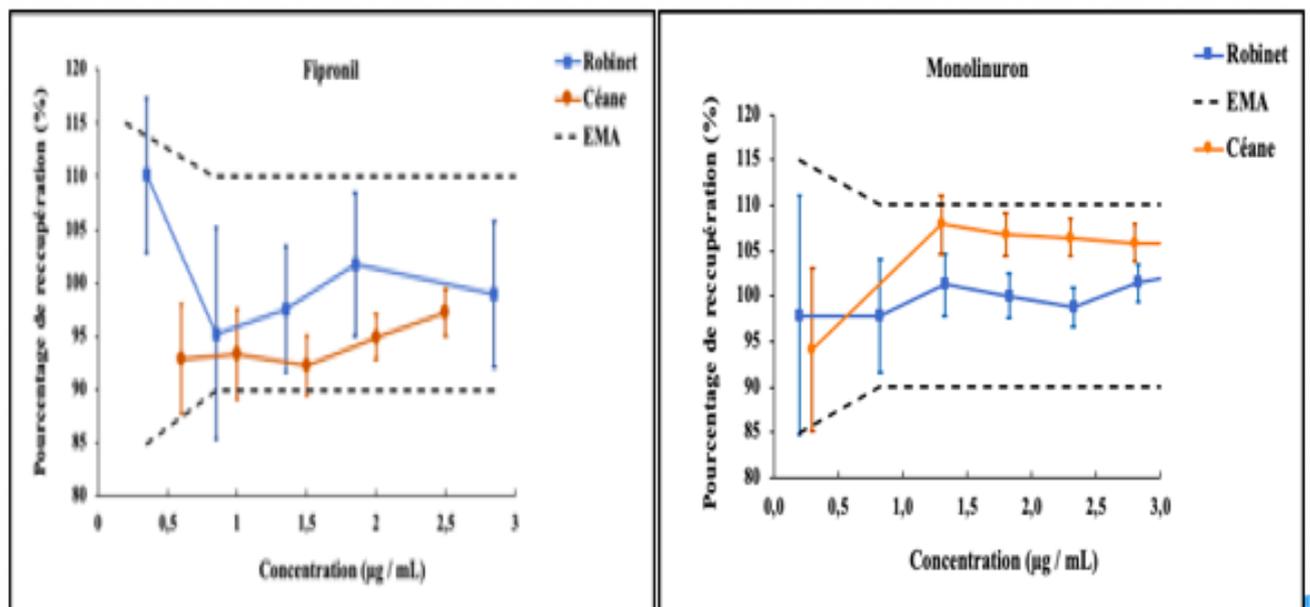


Figure V- 9 : Courbe de récupération pour le fipronil et le monolinuron dans l'eau du robinet et l'eau de céans.

Tableau V- 5 : Paramètres d'évaluation des fonctions linéaires par analyse de variance à un niveau de confiance de 5%.

		Fipronil	Monolinuron
ANOVA 1	V _{REG}	2.99 10 ⁶	8.33 10 ⁶
	V _{RES}	2.16 10 ³	4.76 10 ³
	<i>p</i> value	0.00	0.00
ANOVA 2	V _{LOF}	798.36	6495.46
	V _{PE}	3339.78	3380.04
	<i>p</i> value	0.94	0.24

Tableau V- 6 : Comparaison des pentes de la courbe d'addition d'étalon et de la courbe d'étalonnage par des tests t de Student.

	Fipronil			Monolinuron		
	Eau Ultrapure	Robinet	Céanes	Eau ultrapure	Robinet	Céanes
Pente	459,06	467,8	465,28	1098,46	1133,78	1153,95
Ordonnée à l'origine	-4,82	133,57	186,47	108,66	393,3	490,76
Ecartype	19,25	12,40	9,90	41,51	32,00	34,60
P value	0,941			0,057		
DS	Pas			Pas		
LD (ng/mL)	1,24			0,32		
LQ (ng/mL)	3,72			0,96		
t _D		0,159	0,081		0,211	0,269
t _s (5%)		2,145	2,145		2,145	2,145
DL		11	11		11	11
DS		Pas	pas		Pas	Pas

STD : écart type de la pente de la courbe d'addition standard ; DL. : degrés de liberté ; t_D : valeur de Student calculée de la différence entre les deux pentes ; t_s : valeur t de Student tabulée ; DS différence significative.

V-7. POINTS TESTS

Afin de montrer l'efficacité de la méthode sur des échantillons d'eau du robinet et de rivière, nous avons également effectué des points tests en trois exemplaires dans les mêmes conditions expérimentales, mais avec des concentrations différentes de celles utilisées pour les courbes d'étalonnage.

Les valeurs de concentration prédites obtenues par référence aux courbes d'étalonnage se sont avérées pas trop différentes de la valeur réelle lorsqu'elles ont été comparées par un test t de student (tableau V-7), ce qui démontre la précision de la méthode.

Tableau V- 7 : Comparaisons par test t de Student des concentrations au point de test avec les résultats trouvés par régression.

Pesticides	Robinet					Céanes				
	Ajoutée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Trouvée \pm écartype ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	t_D	t_s (5%)	DS	Ajoutée ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	Trouvée \pm écartype ($\mu\text{g mL}^{-1}$)	t_D	t_s (5%)	DS
FPN	0,84	0,90 \pm 0,09	1,20	2,36	Pas	0,82	0,75 \pm 0,07	1,55	2,36	Pas
	2,35	2,42 \pm 0,08	1,36	2,36	Pas	1,80	1,79 \pm 0,08	0,14	2,36	Pas
MNL	1,30	1,23 \pm 0,13	1,44	2,57	Pas	1,30	1,40 \pm 0,13	1,42	2,57	Pas
	2,20	2,10 \pm 0,01	1,05	2,57	Pas	2,20	2,27 \pm 0,17	0,80	2,57	Pas

t_D : valeur de student calculée de la différence entre les deux pentes ; t : valeur t de student tabulée ; DS : différence significative.

V-8. CONTROLE DE L'ABSORBANCE

La matière organique dissoute dans l'eau de la rivière peut augmenter fortement après une forte pluie ou un orage, ce qui entraîne une augmentation importante de l'absorbance et perturbe la mesure de la fluorescence en réduisant l'intensité de l'émission. Par conséquent, un contrôle de l'absorbance est nécessaire pour garantir la qualité de la mesure de fluorescence.

L'absorbance est mesurée à 254 nm (l'émission la plus intense de la lampe UV-C). Une calibration linéaire a été obtenue sur la matière organique dissoute (Fig. V-10). On peut voir qu'une concentration de seulement 0,65 $\mu\text{g mL}^{-1}$ conduit à une absorbance égale à 1 ; ce qui signifie que seulement 10 % de la lumière traverse l'échantillon.

Par conséquent, dans ce cas, le signal de fluorescence de tout pesticide présent dans l'eau sera réduit de 90 % et l'alerte de détection sera manquée.

Le contrôle continu de l'absorbance garantit donc la précision de la mesure des pesticides et permet de détecter les niveaux anormalement élevés de matières organiques dissoutes.

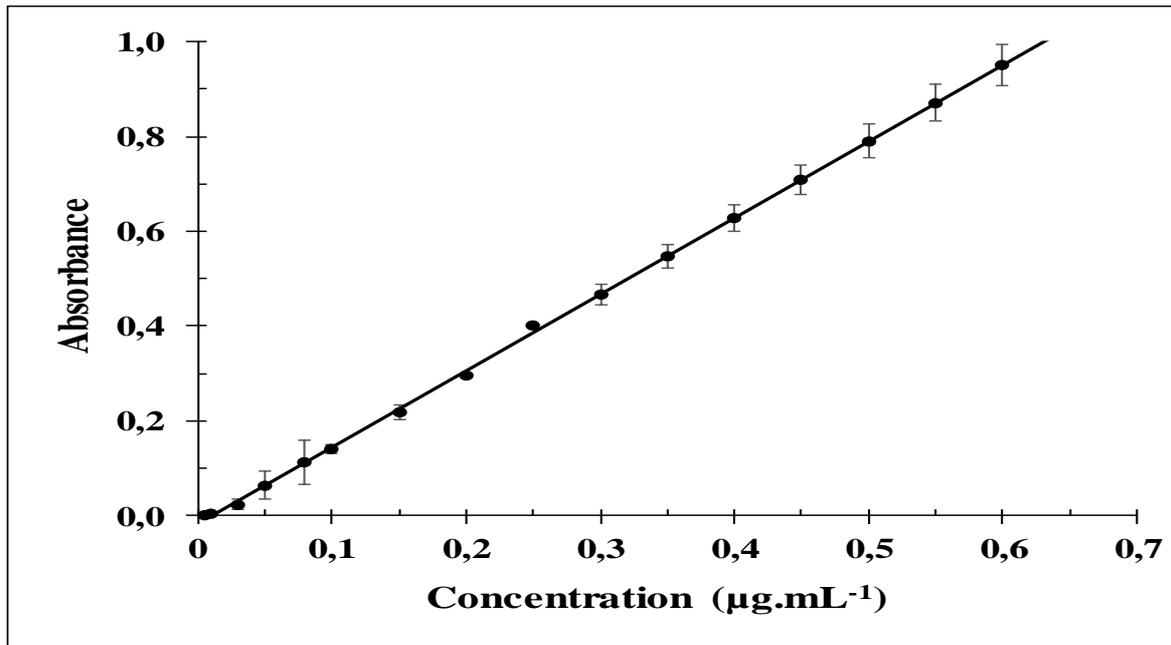


Figure V- 10 : Mesure de l'absorbance de la matière organique dissoute à 254 nm.

V-9. CONCLUSION

Nous avons décrit un prototype de système de surveillance d'alerte précoce à haute sensibilité, utilisant la fluorescence photo-induite, pour la surveillance des pesticides dans les eaux naturelles.

Et ainsi, démontrer que l'utilisation conjointe de deux LEDS à chaque longueur d'onde pour doubler la puissance d'excitation et de filtres passe-haut pour couper le Rayleigh d'excitation, améliore considérablement le rapport signal/bruit et diminue les limites de détection.

Deux autres caractéristiques contribuent à ces résultats : les nouvelles lampes UV-C, avec une forte proportion de longueur d'onde de 254 nm par rapport aux lampes à décharge à vapeur de mercure conventionnelles, qui augmentent la quantité de photoproduits formés, et l'excitation multi-longueurs d'onde, qui permet d'exciter chaque pesticide à une longueur d'onde proche de son optimum.

En outre, les lampes UV-C utilisées pour former les photoproduits PIF, sont également utilisées pour réaliser les mesures d'absorbance à 254 nm afin d'assurer la fiabilité de la détermination de la fluorescence en cas de teneur anormalement élevée en matière organique dissoute sans aucun coût supplémentaire.

Le prototype a atteint des LOD de $1,24 \text{ ng mL}^{-1}$ pour le fipronil et de $0,32 \text{ ng mL}^{-1}$ pour le monolinuron, ce qui est inférieur aux limites recommandées par l'OMS pour la consommation d'eau (2 à $0,32 \text{ ng mL}^{-1}$). Nous avons obtenu de meilleurs résultats que certains travaux de la littérature, par exemple Bakhoun et al. [13] ont obtenu des LD environ dix fois plus élevés entre $1,98$ et $17,47 \text{ ng mL}^{-1}$ pour les pesticides benzoyl-urées, Gil-Garchia et al. [14] ont obtenu un LD de lufenuron de $17,47 \text{ ng mL}^{-1}$ dans l'eau de rivière.

Nous atteignons nos objectifs en développant un système de surveillance qui évite toute étape de préconcentration utilisant des systèmes fluidiques complexes comme ceux de certains autres appareils commerciaux (système Aquapod SPE50) [18], système SAMOS [19]). Nos résultats montrent que le système HSEWPIF peut être appliqué comme système d'alerte pour surveiller les résidus de pesticides dans les eaux naturelles.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES CHAPITRE V

- [1] L. Bettaieb et J.-J. AARON, « Photochemically-induced fluorescence properties and determination of flufenamic acid, a non-steroidal anti-inflammatory drug, in urine and pharmaceutical preparation », *Turk. J. Chem.*, vol. 25, no 2, p. 165-171, 2001.
- [2] G M. Weselak, T. E. Arbuckle, D. T. Wigle, et D. Krewski, « In utero pesticide exposure and childhood morbidity », *Environ. Res.*, vol. 103, no 1, p. 79-86, janv. 2007, doi: 10.1016/j.envres.2006.09.001.
- [3] G. Ding et Y. Bao, « Revisiting pesticide exposure and children's health: Focus on China », *Sci. Total Environ.*, vol. 472, p. 289-295, févr. 2014, doi: 10.1016/j.scitotenv.2013.11.067.
- [4] J. A. M. Pulgarín, L. F. G. Bermejo, et S. B. Rodríguez, « Direct Determination of Dichlorprop in Commercial Formulations, Tomato and Fruit Samples Using Photochemically Induced Fluorescence », *Food Anal. Methods*, vol. 8, no 7, p. 1718-1726, août 2015, doi: 10.1007/s12161-014-0036-z.
- [5] D. D. Thiaré et al., « Determination of the fenvalerate insecticide in natural waters by a photochemically-induced fluorescence method », *Maced. J. Chem. Chem. Eng.*, vol. 34, no 2, p. 245, nov. 2015, doi: 10.20450/mjce.2015.726.
- [6] E. H. T. Bodian et al., « Determination of Flumethrin and Tau-Fluvalinate Pyrethroid Insecticides in Surface and Groundwater by Photochemically Induced Fluorescence (PIF) », *Anal. Lett.*, févr. 2022, Consulté le : 23 février 2022. [En ligne]. Disponible sur : <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00032719.2022.2040524>
- [7] J. P. Bakhoun et al., « Analysis of Oxadiazon Herbicide in Natural Water Samples by a Micellar-enhanced Photo-induced Fluorescence », *Anal. Sci.*, vol. 36, no 4, p. 447-452, avr. 2020, doi: 10.2116/analsci.19P390.
- [8] P. A. Diaw et al., « Photochemically-Induced Fluorescence Properties of Two Benzoyl- and Phenylurea Pesticides and Determination in Natural Waters », *J. Fluoresc.*, vol. 24, no 4, p. 1319-1330, juill. 2014, doi: 10.1007/s10895-014-1418-8.
- [9] O. M. A. Mbaye et al., « Photo-induced fluorescence properties of the propanil herbicide and analytical usefulness », *Microchem. J.*, vol. 110, p. 579-586, sept. 2013, doi: 10.1016/j.microc.2013.06.010.
- [10] O. M. A. Mbaye et al., « A new direct laser photo-induced fluorescence method coupled on-line with liquid chromatographic separation for the simultaneous determination of anilides pesticides », *Talanta*, vol. 132, p. 909-914, janv. 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2014.08.052.
- [11] P. A. Diaw et al., « Determination of phenylurea pesticides by direct laser photo-induced fluorescence », *Talanta*, vol. 116, p. 569-574, nov. 2013, doi: 10.1016/j.talanta.2013.07.014.
- [12] M. Mbaye et al., « Development of online automatic detector of hydrocarbons and suspended

organic matter by simultaneously acquisition of fluorescence and scattering », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 192, p. 117-121, mars 2018, doi: 10.1016/j.saa.2017.11.004.

[13] J. Bakhoum et al., « Micellar Enhanced Photo Induced Fluorescence and Absorbance for the development of an on-site Early Warning Water Quality Monitoring System for pesticides », *The Analyst*, vol. 146, juill. 2021, doi: 10.1039/D1AN00300C.

[14] M. D. Gil-Garcia, M. Martínez-Galera, T. López-López, J. L. Martínez-Vidal, M. C. Mahedero and F. Salinas, Photochemical-spectrofluorimetric method for the determination of benzoylurea insecticides: applications in river water samples and in technical formulations, *Talanta*. 53 (2001), 915-925,

[15] N. A. Diop et al., « Alternative to high pressure mercury vapor lamp for photo induced fluorescence analytical methods. Application to the determination of pesticides in water. », *Anal. Sci.*, 2020, doi: 10.2116/analsci.20N037.

[16] M. Feinberg, « Validation of analytical methods based on accuracy profiles », *J. Chromatogr. A*, vol. 1158, no 1-2, p. 174-183, juill. 2007, doi: 10.1016/j.chroma.2007.02.021.

[17] Q. Zhang et al., « Comparison of bracketing calibration and classical calibration curve quantification methods in establishing a candidate reference measurement procedure for human serum 17 β -estradiol by isotope dilution liquid chromatography tandem mass spectrometry », *Microchem. J.*, vol. 152, p. 104270, janv. 2020, doi: 10.1016/j.microc.2019.104270.

[18] B. Roig, I. Delpa, E. Baurès, A. V. Jung, et O. Thomas, « Analytical issues in monitoring drinking-water contamination related to short-term, heavy rainfall events », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 30, no 8, p. 1243-1251, sept. 2011, doi: 10.1016/j.trac.2011.04.008.

[19] G. A. Mills, R. Greenwood, et C. Gonzalez, « Environmental monitoring within the Water Framework Directive (WFD) », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 26, no 6, p. 450-453, juin 2007, doi: 10.1016/j.trac.2007.05.003.

CONCLUSION GENERALE

Au vu de l'ensemble des données recueillies au cours de cette étude, il a été démontré que la zone des Niayes présentait une morphologie hydro sphérique assez particulière facilitant tout transfert de polluants, notamment des pesticides, vers les eaux naturelles. Il s'avère alors nécessaire de développer des méthodes d'analyse pour la détection des pesticides dans ces eaux pour la sécurité des usagers et de l'environnement en général.

La première méthode développée est la fluorescence photo-induite PIF classique. Grâce à cette méthode, nous avons pu déterminer les caractéristiques spectrales de pesticides souvent utilisés dans la zone des Niayes tels que l'acétamipride (ACP), le flupyradifurone (FPD), le Cyprodinil (CYP) dans différents solvants, aqueux, organiques et dans les mélanges binaires. La structure chimique et l'optimisation de chacun de ces pesticides révèlent différents comportements selon leur pouvoir de solubilité par rapport au milieu étudié. Les résultats de ces optimisations, ont permis de regrouper les conditions optimales d'analyse donnant meilleures performances analytiques de la méthode PIF. Afin d'améliorer la sensibilité et l'applicabilité de la méthode PIF, nous avons développé d'autres systèmes d'analyse permettant une surveillance en ligne de la pollution par ces pesticides.

A cet effet, les prototypes EWPIF et EWPIF+ décrivent le fonctionnement d'un système d'alerte précoce de surveillance en ligne et suivi de la qualité de l'eau sur site (EWWQMS). Ce système a permis la quantification de l'ACP, le FPN, le CYP, la Trifluraline (TFR) et le pendiméthaline (PDM). Le dispositif utilise également quatre LED à 250 ; 260 ; 280 et 300 nm pour une meilleure spécificité, et mesure également l'absorbance pour détecter les composés non fluorescents. Des valeurs de limite de détection de 2,81, 1,12 et de 0,99 ng mL⁻¹ pour la méthode EWPIF et de 1,94, 0,58 et 0,18 ng mL⁻¹ pour celle de l'EWPIF+ ont été respectivement obtenues avec l'ACP, le FPN, et le CYP. Comparée à la méthode PIF précédente, cette méthode offre des limites de détection encore plus basses.

La méthode a été appliquée et testée sur des échantillons d'eaux naturelles de la rivière Penfeld (région Bretagne, France) et de l'eau du robinet de la ville de Brest (région Bretagne, France). Et des taux de récupération satisfaisants (98-108 %) ont été obtenus. La méthode analytique ainsi développée permet le contrôle d'une multitude de pesticides dans les eaux naturelles.

Ces méthodes précédentes ont été réalisées avec l'utilisation d'une lampe d'irradiation à mercure pour la formation de photoproduit(s) fluorescent(s). Cependant, cette lampe à mercure présente beaucoup de risques du fait de la toxicité des vapeurs qu'elle dégage. Ainsi, pour plus de sécurité et même pour un gain dans la rapidité de l'analyse, nous avons, à la place de la lampe à mercure, utilisé des lampes germicides UV-C. Avec ces dernières, nous avons obtenu de meilleures performances analytiques en termes de sensibilité avec des LD plus basses (53 000 u.a. contre 4 700 u.a. pour la lampe HPHgV) et des temps d'irradiation plus courts.

Toutefois, l'application de la méthode EWPIF se heurte à certaines limites notamment les saturations liées au spectromètre. C'est ainsi qu'un nouveau dispositif a été mis en place dont la finalité est d'augmenter le rapport signal sur bruit. En plus des lampes UV-C, la puissance d'excitation a été doublée en utilisant deux LED UV à chaque longueur d'onde, et on a incorporé au spectromètre deux filtres passants haut pour couper l'excitatrice et éviter la saturation du détecteur.

Pour terminer nous avons pu démontrer qu'on obtient une grande sensibilité en travaillant avec deux diodes et avec filtre. Les limites de détection trouvaient avec le fipronil et le monolinuron (1,24 et 0,32 ng mL⁻¹), étaient plus basses en passant de la méthode EWPIF à celle HSEWPIF.

En somme, nous avons pu développer différentes méthodes d'analyse au cours de cette étude en améliorant à chaque fois que de besoin le dispositif utilisé. Ainsi, on peut noter, dans l'ensemble des évolutions du système AUTOPIF, une amélioration progressive des performances analytiques. En effet, on voit les valeurs des limites de détection passer de 2,81 à 0,69 ng mL⁻¹ pour l'acétamipride, de 3,53 à 1,76 ng mL⁻¹ pour la flupyradifurone et pour l'alpha-cyperméthrine de 1,88 à 0,46 ng mL⁻¹ en passant de la méthode EWPIF à la méthode HSEWPIF. Les applications analytiques aux échantillons d'eaux naturelles ont donné des valeurs moyennes de récupération en parfaites adéquation avec les normes de validation des méthodes analytiques.

Cette thèse s'est appesantie sur des méthodes d'analyses quantitatives des pesticides dans les eaux naturelles avec le développement de nouveaux prototypes d'analyse en ligne. Nous envisageons en perspectives, mettre au point une base de données dans le but de ressortir l'aspect qualitatif de ces méthodes d'analyse d'une part, et d'autre part, à l'aide de la chimiométrie, essayer d'identifier les différentes familles ou groupements de pesticides fluorescents.

RESUME

Résumé :

Au Sénégal, particulièrement dans les Niayes, la pollution agricole est un problème réel. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à la détection de pesticides dans les eaux naturelles.

Compte tenu de l'utilisation massive de pesticides, il apparaît nécessaire, afin d'assurer la santé du consommateur, de disposer d'une méthode d'analyse capable de doser efficacement ces pesticides. C'est pour parer à tous ces inconvénients que s'inscrit ce travail montrant l'évolution technique des méthodes développées pour la quantification des pesticides dans les eaux.

Comme première méthode développée, nous avons utilisé la méthode de fluorescence photo-induite pour caractériser les paramètres physico-chimique de pesticide tels que l'acétamipride, la flupyradifurone et de l'alpha-cyperméthrine. Ainsi les valeurs des déviations standard relatives (DSR) trouvées, très faibles, allant de 0,13 à 0,82 % indiquent une bonne précision et reproductibilité des mesures.

Une étape importante de notre travail sur la partie expérimentale a consisté à l'amélioration et la sécurisation de la source d'irradiation. Face aux inconvénients de la lampe à mercure, une alternative a été testée avec l'acétamipride et le fipronil.

Ensuite, nous avons mis au point une nouvelle évolution de la méthode PIF nommée "Early Warning PIF : EWPIF". Deux prototypes ont été développés pour quantifier, après irradiation, des pesticides naturellement fluorescents ou non, afin de disposer d'un système d'alerte précoce, permettant un suivi automatique en ligne de la pollution accidentelle des eaux naturelles. Cette méthode a été appliquée avec succès à la détermination des traces de pesticides tels que l'acétamipride, le fipronil, le cyprodinil, l'Isoproturon, le trifluraline, le Profenofos et le pendiméthaline.

Par la suite, les prototypes EWPIF ont été améliorés en incorporant au dispositif précédent une solution micellaire à base de cetyltriméthyl ammonium chlorure (CTAC). La nouvelle méthode, avec les deux prototypes EWMEPIF et EWMEPIF+, a pour but de détecter les pesticides non sensibles à la photo-conversion, d'où l'intérêt de l'utilisation de tensioactif pour augmenter la solubilité du composé et par conséquent la sensibilité avec des limites de détection plus basses.

Le dernier chapitre du manuscrit, est une amélioration de la sensibilité des prototypes, la puissance d'excitation a été renforcée par l'utilisation de deux diodes à chaque longueur d'onde. D'autre part, pour la réduction du bruit, un filtre passe haut a été ajouté pour couper l'excitatrice et éviter la saturation du détecteur. Les performances analytiques dans l'ensemble sont très satisfaisantes et en parfait accord avec les normes analytiques.

Mots clés : Pesticides, Fluorescence Photo-induite, Absorbance, Photoproduits, Eaux naturelles.

Abstract:

In Senegal, particularly in the Niayes, agricultural pollution is a real problem. It is in this context that we were interested in the detection of pesticides in natural waters.

Given the massive use of pesticides, it appears necessary, in order to ensure the health of the consumer, to have a method of analysis capable of effectively measuring these pesticides. It is to overcome all these drawbacks that this work showing the technical evolution of methods developed for the quantification of pesticides in water.

As a first method developed, we used the method of photo-induced fluorescence to characterize the physicochemical parameters of pesticide such as acetamiprid, flupyradifurone and alpha-cypermethrin. Thus, the values of the relative standard deviations (RSD) found, very low, ranging from 0.13 to 0.82% indicate a good precision and reproducibility of the measurements.

An important step of our work on the experimental part consisted in the improvement and the securing of the irradiation source. Facing the disadvantages of the mercury lamp, an alternative was tested with acetamiprid and fipronil.

Then, we developed a new evolution of the PIF method named "Early Warning PIF: EWPIF". Two prototypes were developed to quantify, after irradiation, naturally fluorescent or not pesticides, in order to have an early warning system, allowing an automatic on-line monitoring of the accidental pollution of natural waters. This method has been successfully applied to the determination of traces of pesticides such as acetamiprid, fipronil, cyprodinil, Isoproturon, trifluralin, Profenofos and pendimethalin.

Subsequently, the EWPIF prototypes were improved by incorporating a cetyltrimethyl ammonium chloride (CTAC) micellar solution into the previous device. The new method, with the two prototypes EWMEPIF and EWMEPIF+, aims to detect pesticides not sensitive to photo-conversion, hence the interest of using surfactant to increase the solubility of the compound and therefore the sensitivity with lower detection limits.

The last chapter of the manuscript, is an improvement of the sensitivity of the prototypes, the excitation power was reinforced by the use of two diodes at each wavelength. On the other hand, for noise reduction, a high pass filter has been added to cut the exciter and avoid detector saturation. The overall analytical performances are very satisfactory and in perfect agreement with the analytical standards.

Keywords: Pesticides, Photo-induced fluorescence, Absorbance, Photoproduits, Natural waters.

Titre : Étude analytique de pesticides utilisés dans la zone des Niayes par la méthode de fluorescence photo induite et développement d'un système automatique d'alerte.

Mots clés : Pesticides ; Fluorescence Photo-induite ; Absorbance ; Photoproduits ; Eaux naturelles.

Résumé : Au Sénégal, particulièrement dans les Niayes, la pollution agricole est un problème réel. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à la détection de pesticides dans les eaux naturelles. Compte tenu de l'utilisation massive de pesticides, il apparaît nécessaire, afin d'assurer la santé du consommateur, de disposer d'une méthode d'analyse capable de doser efficacement ces pesticides. C'est pour parer à tous ces inconvénients que s'inscrit ce travail montrant l'évolution technique des méthodes développées pour la quantification des pesticides dans les eaux.

Comme première méthode développée, nous avons utilisé la méthode de fluorescence photo-induite pour caractériser les paramètres physico-chimique de pesticide tels que l'acétamipride, la flupyradifurone et de l'alpha-cyperméthrine. Ainsi les valeurs des déviations standard relatives (DSR) trouvées, très faibles, allant de 0,13 à 0,82 % indiquent une bonne précision et reproductibilité des mesures.

Une étape importante de notre travail sur la partie expérimentale a consisté à l'amélioration et la sécurisation de la source d'irradiation. Face aux inconvénients de la lampe à mercure, une alternative a été testée avec l'acétamipride et le fipronil. Ensuite, nous avons mis au point une nouvelle évolution de la méthode PIF nommée "Early Warning PIF : EWPIF".

Deux prototypes ont été développés pour quantifier, après irradiation, des pesticides naturellement fluorescents ou non, afin de disposer d'un système d'alerte précoce, permettant un suivi automatique en ligne de la pollution accidentelle des eaux naturelles. Cette méthode a été appliquée avec succès à la détermination des traces de pesticides tels que l'acétamipride, le fipronil, le cyprodinil, l'Isoproturon, le trifluraline, le Profenofos et le pendiméthaline.

Par la suite, les prototypes EWPIF ont été améliorés en incorporant au dispositif précédent une solution micellaire à base de cetyltriméthyl ammonium chlorure (CTAC). La nouvelle méthode, avec les deux prototypes EWMEPIF et EWMEPIF+, a pour but de détecter les pesticides non sensibles à la photo-conversion, d'où l'intérêt de l'utilisation de tensioactif pour augmenter la solubilité du composé et par conséquent la sensibilité avec des limites de détection plus basses. Le dernier chapitre du manuscrit, est une amélioration de la sensibilité des prototypes, la puissance d'excitation a été renforcée par l'utilisation de deux diodes à chaque longueur d'onde. D'autre part, pour la réduction du bruit, un filtre passe haut a été ajouté pour couper l'excitatrice et éviter la saturation du détecteur. Les performances analytiques dans l'ensemble sont très satisfaisantes et en parfait accord avec les normes analytiques.

Title: Analytical study of pesticides used in the Niayes area by the photo-induced fluorescence method and development of an automatic warning system.

Keywords : Pesticides, Photo induced fluorescence, Absorbance, Photoproducts, Natural waters.

Abstract: In Senegal, particularly in the Niayes, agricultural pollution is a real problem. It is in this context that we were interested in the detection of pesticides in natural waters.

Given the massive use of pesticides, it appears necessary, in order to ensure the health of the consumer, to have a method of analysis capable of effectively measuring these pesticides. It is to overcome all these drawbacks that this work showing the technical evolution of methods developed for the quantification of pesticides in water. As a first method developed, we used the method of photo-induced fluorescence to characterize the physicochemical parameters of pesticide such as acetamiprid, flupyradifurone and alpha-cypermethrin. Thus, the values of the relative standard deviations (RSD) found, very low, ranging from 0.13 to 0.82% indicate a good precision and reproducibility of the measurements.

An important step of our work on the experimental part consisted in the improvement and the securing of the irradiation source. Facing the disadvantages of the mercury lamp, an alternative was tested with acetamiprid and fipronil. Then, we developed a new evolution of the PIF method named "Early Warning PIF: EWPIF".

Two prototypes were developed to quantify, after irradiation, naturally fluorescent or not pesticides, in order to have an early warning system, allowing an automatic on-line monitoring of the accidental pollution of natural waters. This method has been successfully applied to the determination of traces of pesticides such as acetamiprid, fipronil, cyprodinil, Isoproturon, trifluralin, Profenofos and pendimethalin.

Subsequently, the EWPIF prototypes were improved by incorporating a cetyltrimethyl ammonium chloride (CTAC) micellar solution into the previous device. The new method, with the two prototypes EWMEPIF and EWMEPIF+, aims to detect pesticides not sensitive to photo-conversion, hence the interest of using surfactant to increase the solubility of the compound and therefore the sensitivity with lower detection limits.

The last chapter of the manuscript, is an improvement of the sensitivity of the prototypes, the excitation power was reinforced by the use of two diodes at each wavelength. On the other hand, for noise reduction, a high pass filter has been added to cut the exciter and avoid detector saturation. The overall analytical performances are very satisfactory and in perfect agreement with the analytical standards.