



Available online at <http://www.ifg-dg.org>

Int. J. Biol. Chem. Sci. 9(4): 2184-2199, August 2015

ISSN 1997-342X (Online), ISSN 1991-8631 (Print)

International Journal
of Biological and
Chemical Sciences

Review Paper

<http://ajol.info/index.php/ijbcs>

<http://indexmedicus.afro.who.int>

Effets toxicologiques et méthodes d'analyse de la lambda-cyhalothrine et de l'acétamipride utilisés dans la protection phytosanitaire du cotonnier au Bénin

Berny's ZOUMENOU^{1,2*}, Martin P. AÏNA², Prudencio AGBOHESSI³,
Ibrahim IMOROU TOKO³ et Marie-Louise SCIPPO¹

¹Laboratory of Food Analysis, Department of Food Science, University of Liège, Belgium.

²Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Eau, Ecole Polytechnique d'Abomey-Calavi, Université d'Abomey-Calavi, Benin.

³Unité de Recherche en Aquaculture et Ecotoxicologie Aquatique, Faculté d'Agronomie, Université de Parakou, Benin.

*Auteur correspondant, E-mail : bernys.zoumenou@yahoo.fr, Tel : 0022997016606

REMERCIEMENTS

Ce travail a été financé par l'ARES-CCD (Académie de Recherche et d'Enseignement Supérieur-Commission de la Coopération au Développement).

RESUME

Les insecticides occupent une place de choix dans l'itinéraire technique du cotonnier au Bénin. Parmi ceux recommandés pour le traitement phytosanitaire de cette culture, la lambda-cyhalothrine et l'acétamipride sont les matières actives les plus utilisées pour lutter contre les ravageurs et améliorer la productivité. Cette étude a pour objectif d'évaluer, à partir des travaux déjà effectués, une synthèse sur les effets toxicologiques des matières actives ainsi que leurs méthodes de dosage dans les différentes matrices. La méthodologie adoptée a été de collecter des informations dans la littérature sur ces molécules. Les résultats montrent que la lambda-cyhalothrine provoque des effets indésirables chez l'homme tels que la diarrhée, la nausée etc., tandis que l'acétamipride provoque des effets neurotoxiques. De plus, les méthodes ELISA (Enzyme Linked Immuno-Sorbent Assay) et GC-MS (Chromatographie gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse) sont souvent les méthodes analytiques de dosage pour la détermination de la lambda-cyhalothrine dans toutes les matrices tandis que ELISA et HPLC/MS (Chromatographie Liquide à Haute Performance couplée à la Spectrométrie de masse) sont celles utilisées pour la détermination de l'acétamipride. Les méthodes analytiques varient donc en fonction des caractéristiques physico-chimiques des molécules recherchées.

© 2015 International Formulae Group. All rights reserved.

Mots clés : Lambda-cyhalothrine , acétamipride , ELISA , GC-MS , HPLC/MS.

Toxicological and analytical methods lambda-cyhalothrin and acetamiprid used in plant protection cotton in Benin

© 2015 International Formulae Group. All rights reserved.

DOI : <http://dx.doi.org/10.4314/ijbcs.v9i4.38>

ABSTRACT

Insecticides occupy a prominent place in the technical route of the cotton in Benin. Among those recommended for the phytosanitary treatment of this culture, lambda-cyhalothrin and acetamiprid are the most active ingredients to fight against pests and improve productivity. This study aimed at assessing, from work already carried out, a synthesis on toxicological effects of the active ingredients and their assay methods in different matrices. The adopted methodology was to collect information in the literature on these molecules. The results show that lambda-cyhalothrin causes undesirable effects in humans such as diarrhea, nausea, etc., whereas acetamiprid causes neurotoxic effects. In addition, the methods ELISA (Enzyme Linked Immuno-Sorbent Assay) and GC-MS (gas chromatography coupled with mass spectrometry) are often analytical assays for the determination of lambda-cyhalothrin in all matrices, while ELISA and HPLC/MS (Liquid Chromatography High Performance coupled with mass spectrometry) are those used for the determination of acetamiprid. Analytical methods therefore vary depending on the physicochemical characteristics of the desired molecules.

© 2015 International Formulae Group. All rights reserved.

Keywords: Lambda-cyhalothrine, acétamipride, ELISA, GC-MS, HPLC/MS.

INTRODUCTION

Le coton joue un rôle important dans la croissance économique du Bénin avec une contribution de 32% au Produit Intérieur Brut, représentant 90% des recettes d'exportations, 45% des rentrées fiscales hors douane et 60% du tissu industriel (MAAF, 2013). La production cotonnière est plus concentrée au Nord, principalement dans les départements de l'Alibori (41%), du Borgou (21%), de l'Atacora (18%), puis de la Donga (5%) (Ton, 2004). Cette production cotonnière est soumise à plusieurs contraintes. En effet, le cotonnier est l'une des cultures les plus sujettes à l'attaque des ravageurs responsables de pertes de récoltes. De plus, cette forte pression parasitaire varie selon les zones agro-écologiques où elle est pratiquée (CRA-CF, 2006). Pour cela, de grandes quantités de pesticides sont employées afin de contrôler l'action de ces ravageurs, parmi lesquels les insecticides occupent une bonne place (ICAC, 2009). Le DichloroDiphénylTrichloroéthane (DDT) est le principal insecticide importé contre les ravageurs de coton jusqu'en 1970. Mais depuis 1970, l'utilisation des organophosphorés s'est répandue suite à l'interdiction de l'utilisation des organochlorés. La résistance des ravageurs aux pesticides organophosphorés a amené les autorités béninoises à réintroduire les organochlorés à travers l'endosulfan en 1999-2000 dans le programme de traitement phytosanitaire du cotonnier (Katary, 2003).

Ensuite, le tihan 175 O-TEQ a remplacé l'endosulfan, suite à ses nuisances sur l'environnement et les populations humaines (décès de plusieurs personnes dus à l'intoxication à l'endosulfan) en Février 2007 (Mbaye, 2008; Agbohessi et al., 2011, 2012). Mais, l'usage du tihan a été suspendu depuis la campagne 2012-2013 à cause des plaintes des producteurs sur son inefficacité (Agbohessi et al., 2011, 2012). Actuellement, les insecticides utilisés dans le bassin cotonnier béninois sont pour la plupart des binaires acaricides ou aphicides constitués soit de Pyréthrinoïdes et Organophosphorés ou de Pyréthrinoïdes et Néonicotinoïdes au travers les matières actives telles que : lambda-cyhalothrine, chlorpyrifos, indoxacarb, acétamipride, spinetoram, cyperméthrine, bifenthrine, diméthoate, profenofos, émamectine benzoate, etc. (MAEP, 2014). Actuellement, la lambda-cyhalothrine (Pyréthrinoïdes) et l'acétamipride (Néonicotinoïdes) sont les matières actives les plus utilisées pour la protection phytosanitaire du cotonnier selon les statistiques obtenus au Ministère de l'Agriculture, de l'Élevage et de la pêche. La plupart de ces insecticides utilisés au champ se répartissent dans les écosystèmes en raison de leur dispersion dans l'atmosphère (Delauney et al., 2010). Cela a été prouvé dans une étude en Chine, où l'on a constaté qu'après application des Pyréthrinoïdes dans le champ, la majorité de ce polluant est retrouvé dans l'eau, ce qui a affecté les



organismes aquatiques (Bao et al., 2007). Bien que ces insecticides augmentent la production cotonnière, ils ont une influence négative sur la biodiversité (Monkiedje et al., 2000). Cet article vise donc à faire un bilan sur les effets toxicologiques et les différentes méthodes analytiques permettant de doser ces matières actives que sont la lambda-cyhalothrine et l'acétamipride.

Caractéristiques physico-chimiques de la lambda-cyhalothrine et d'acétamipride

La lambda-cyhalothrine

La lambda-cyhalothrine est un Pyréthrianoïde de synthèse utilisé pour contrôler une large gamme de ravageurs à savoir les lépidoptères, les hémiptères, les diptères, et les coléoptères (Bao et al., 2007). Elle est un important outil utilisé en santé pour contrôler les cafards, les moustiques, et les mouches, qui peuvent agir comme des vecteurs de maladies. (Velmurugan et al., 2007). L'utilisation des Pyréthrianoïdes a augmenté en raison de la suspension des Organophosphorés contenus dans le chlorpyrifos ou le diazinon (Oros et Werner, 2005; Weston et al., 2005). Cette molécule est particulièrement utilisée dans la culture cotonnière béninoise afin de lutter contre les ravageurs du coton. Les Pyréthrianoïdes de synthèse ont fait l'objet d'étude de plusieurs chercheurs dont certains ont pu découvrir qu'ils sont de puissants insecticides à large spectre, respectueux de l'environnement, compatible en raison de leur persistance modérée, de leur faible volatilité et leur mobilité aqueuse pauvre dans le sol (Park, 1999).

Caractéristiques physico-chimiques

La lambda-cyhalothrine ou le 1(S*),3a(Z)]-(±)-cyano(phenoxyphenyl) methyl 3-(2-chloro-3,3,3-trifluoro-1-propenyl)-2,2-dimethylcyclopropanecarboxylate (Figure 1a) est un solide incolore de poids moléculaire 449 g/mol. Les études montrent que la lambda-cyhalothrine n'est facilement pas volatilisable dans l'atmosphère à cause de sa faible pression de vapeur mais se dissipe rapidement dans l'eau (Farmer et al., 1995) à cause de son adsorption sur les particules et les organismes aquatiques (Li-Ming, 2008). De plus, son coefficient de

partage octanol-eau élevé (Kow) montre qu'elle a un potentiel de bioconcentration élevé. Des études sur des poissons (poisson entier) ont permis de déterminer des BCF compris entre 1660 et 2240 (SANCO, 2001). Les valeurs de Koc comprises entre 38 000 et 345 000 indiquent que cette substance aura tendance à s'adsorber fortement sur le sédiment. Elle est peu soluble dans l'eau. Ses paramètres physico-chimiques sont résumés dans le Tableau 1.

Mode d'action

La lambda-cyhalothrine agit comme un poison axonique sur le système nerveux périphérique et central de l'insecte (Li-Ming, 2008). En effet, le canal sodique voltage-dépendant de la membrane des cellules nerveuses est le principal site d'action des Pyréthrianoïdes (Li-Ming, 2008). De même, Li-Ming et al. (2008) ont montré que les pyréthrianoïdes, plus particulièrement la lambda-cyhalothrine inhibe la fermeture des canaux sodiques et donc perturbe le fonctionnement normal du système nerveux. La lambda-cyhalothrine pénètre plus précisément la cuticule de l'insecte, perturbe la conduction nerveuse dans les minutes qui suivent; ce qui conduit à la cessation de l'alimentation, la perte de contrôle musculaire, la paralysie et la mort éventuelle (Li-Ming, 2008).

L'acétamipride

L'acétamipride est un insecticide appartenant à la famille des Néonicotinoïdes. De formule moléculaire $C_{10}H_{11}ClN_4$, il est un nouvel insecticide structurellement proche des autres insecticides nicotinoïdes originaires de l'imidaclopride qui a été mis sur le marché depuis 1992 (Mikiko, 2012). C'est une molécule découlant de la nicotine, importante dans la protection globale des cultures en raison de son large spectre d'efficacité, de sa systémie, de son action translaminaire, de son activité résiduelle et de son mode d'action unique (Hebert, 2012). Ce qui fait de lui l'insecticide le plus utilisé à travers le monde. Ce composé est aussi largement utilisé pour le contrôle des ravageurs agricoles par pulvérisation et dans le traitement des semences (Tjeerd, 2012). Ainsi, il est utilisé dans la culture cotonnière béninoise pour lutter contre les ravageurs. Des études ont



montré que l'acétamipride est un composé mobile, rapidement biodégradable dans le sol.

Caractéristiques physico-chimiques

L'acétamipride ou (E)-N 1 -[(6-chloro-3-pyridyl)méthyl]-N 2 -cyano-N 1 -méthyl (Figure 1b) est soluble dans l'eau mais n'est pas volatile selon ses propriétés physico-chimiques (Tableau 2). Il est également soluble dans les solvants organiques. Le coefficient de partage octanol / eau indique que l'acétamipride ne se lie pas fortement à la matière organique et a donc peu de potentiel de bioaccumulation. Il n'est pas persistant dans le sol et est stable à pH compris entre 4 et 7.

Mode d'action

Les Néonicotinoïdes, se lient aux récepteurs nicotiques de l'acétylcholine (nAChR) et imitent l'action de l'acétylcholine par l'ouverture des canaux ioniques qui permettent l'entrée de Na^+ et Ca^{2+} dans les cellules (EFSA, 2014). Chez les insectes, ces récepteurs se retrouvent sur les neurones du système nerveux central, et de plus chez les mammifères, ils sont aussi présents dans le système nerveux périphérique ainsi que dans la jonction neuromusculaire. L'activation de nAChRs se traduit souvent par une augmentation de Ca^{2+} libre intracellulaire, tandis que leur suractivation génère un blocage engendrant une paralysie mortelle. De plus Iwasa (2004) confirme la paralysie et la mort des insectes suite à l'accumulation de l'acétylcholine au niveau du système nerveux central de l'insecte. Il agit également au contact et par ingestion, et son action systémique et translaminaire assure sa distribution dans les végétaux.

Caractéristiques toxicologiques de la lambda-cyhalothrine et de l'acétamipride

Caractéristiques toxicologiques de la lambda-cyhalothrine

Comme pour la plupart des insecticides utilisés en agriculture, l'utilisation des Pyréthrinoïdes dans l'agriculture pourrait avoir des effets sur la santé humaine. C'est ainsi que Sarunya et al. (2012) ont noté la présence de l'acide 3 phénoxybenzoïque (3 PBA) dans le plasma humain des producteurs et consommateurs. Or l'acide 3 phénoxybenzoïque est présent chez presque

tous les Pyréthrinoïdes (la lambda-cyhalothrine, la cyperméthrine, la deltaméthrine, etc.). Selon ces auteurs, la présence du 3 PBA chez les consommateurs est due à la présence des résidus dans les fruits et légumes. D'autres études ont également montré que des effets défavorables tels que l'anorexie, les crampes abdominales, l'anxiété sur la santé résultaient d'une exposition aiguë à de fortes doses de Pyréthrinoïdes et non à des métabolites (Leng et al., 1999). De plus, une enquête relatée par Temple et al. (1996) sur une étude menée en Chine de 1983-1988 avait reporté 573 cas d'empoisonnement dû aux Pyréthrinoïdes, dont 325 cas d'empoisonnement à la deltaméthrine (158 cas professionnel et 167 cas accidentel), 196 cas d'empoisonnement aigu à la fenvalérate, 45 cas d'empoisonnement aigu à la cyperméthrine et 7 cas d'empoisonnement avec d'autres Pyréthrinoïdes (Wang et al., 1989). Des effets néfastes sur la santé (tels que présence de ganglions lymphatiques et divers types de cancers) ont également été observés suite à une exposition à long terme aux Pyréthrinoïdes (Hallenbeck et al., 1985). Ces Pyréthrinoïdes d'après (Zhang et al., 1991) ont des effets défavorables (sensations anormales sur le visage, perturbations sur le système nerveux central et effets systémiques) sur les producteurs de coton qui sont contaminés par voie cutanée. Ainsi, nous pouvons dire que l'utilisation des Pyréthrinoïdes n'est pas sans conséquence sur la santé humaine.

Le bureau des programmes de pesticides (U.S. EPA/OPP 2007) a examiné les données de toxicité aiguë sur la lambda-cyhalothrine et l'a classé dans la catégorie II (modérément toxique), basé sur la toxicité aiguë par voie orale, cutanée et par inhalation; Catégorie II sur la base d'irritation des yeux (c'est à dire, un irritant oculaire modéré); et Catégorie IV sur la base d'irritation de la peau (pas un irritant de la peau). De même la lambda-cyhalothrine qui n'est pas considéré comme un risque à une sensibilisation de la peau par le bureau des programmes de pesticides; peut causer des engourdissements ou des picotements de la peau, une condition communément appelée paresthésie. Les signes de neurotoxicité après l'exposition à la



lambda-cyhalothrine sont compatibles avec les signes de toxicité généralement associés aux Pyréthriinoïdes de type II (Hossain et al., 2005). En outre, l'excitation de comportement a été observé chez certains humains qui ont été exposé à la lambda-cyhalothrine (Martinez-Larrantildeaga et al., 2003). Chez les individus gravement empoisonnés (animaux ou humains), un plus large éventail d'effets peuvent se développer, les plus caractéristiques semblent être la diarrhée, des nausées, et des vomissements (ATSDR, 2003; Hossain et al., 2005). On note également chez les rats, les souris et lapins, des effets neurotoxiques de la lambda-cyhalothrine (El-Demerdash, 2007). De plus, l'étude menée par Ali et al., (2014) révèle une diminution de poids corporel chez les souris et lapins exposés à la lambda-cyhalothrine. Grâce à l'étude réalisée par l'ANSES, (2013) sur la lambda-cyhalothrine, il a été révélé que les métabolites de la lambda-cyhalothrine tels que l'acide (IRS)-cis-3-(ZE-2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ényl)-2,2 diméthylcyclopropanecarboxylique, le (IRS)-cis-3-(Z-2-chloro-3,3,3-trifluoroprop-1-ényl) 2,2-diméthylcyclopropanecarboxylate de (RS)-"-cyano-3-(4-hydroxyphénoxy) benzyle sont moins toxiques que la molécule elle-même.

Par ailleurs, la lambda-cyhalothrine est extrêmement toxique pour de nombreux organismes aquatiques (Çakmak et Gorgone, 2003) et constitue ainsi un risque pour la santé de l'écosystème aquatique (Moore et al., 2001). En raison de leur caractère lipophile, les Pyréthriinoïdes ont un taux élevé d'absorption au niveau des branchies, qui à son tour serait un facteur de contribution de la sensibilité des poissons dus à l'exposition aux Pyréthriinoïdes (Polat et al., 2002). Par exemple, l'étude menée par Oluah et al., (2014) rapporte une concentration létale (LC 50) de 0,103 mg/l de la lambda-cyhalothrine sur l'espèce *Clarias gariepinus*. C'est pour cela que leurs applications dans la rizière de Chine ont été interdits en raison de leur haute toxicité pour les animaux aquatiques (Çakmak et Gorgone, 2003 ; Köprücü et Aydin, 2004). Nous pouvons dire que les Pyréthriinoïdes principalement la lambda-cyhalothrine, ont un impact considérable sur l'écosystème aquatique. Ainsi, l'utilisation des

Pyréthriinoïdes n'est pas sans conséquence sur la santé humaine du fait de la consommation de ces ressources aquatiques par la population. L'EFSA, 2015 fixe la dose journalière admissible (DJA) de la lambda-cyhalothrine à 0,0025 mg/kg de poids corporel par jour. Cette DJA fut fixée à partir d'un NOAEL (no observed adverse effect level) de 0,5 mg /kg de poids corporel par jour de cyhalothrine. Cette NOAEL provient d'une étude expérimentale effectuée sur plusieurs générations de rats. Le passage du NOAEL à la DJA s'est effectué en appliquant un facteur d'incertitude de 200 (100 pour les variations inter-espèces et intra-espèces et un facteur supplémentaire de 2 pour la conversion de la cyhalothrine en lambda-cyhalothrine.

Caractéristiques toxicologiques de l'acétamipride

Le bureau des programmes de pesticides (US-EPA) (2012) classe l'acétamipride comme un "peu probable" cancérigène pour l'homme parce qu'il n'existe aucune preuve de cancérigénicité, neurotoxicité, mutagène et/ou de perturbation endocrinienne. L'acétamipride présente une toxicité aiguë et chronique chez les mammifères. L'exposition par voie alimentaire est la plus élevée chez les enfants (1 à 6 ans) et est estimée à 0,039606 mg/kg de poids corporel (95^{ème} percentile d'exposition) (EPA, 2002). Zhang et al. (2011) ont montré chez des souris mâles exposées à l'acétamipride une altération du système reproducteur suite à un effet au niveau du poids des testicules, de l'épididyme, de la vésicule séminale, de la prostate, de la quantité de sperme, du taux de testostérone, de la viabilité et de la motilité des spermatozoïdes. L'acétamipride entraîne également l'épuisement et l'appauvrissement des lymphocytes et des hémorragies chez des rats exposés (Mondal et al., 2009). Il existe peu d'études réalisées sur l'impact de l'acétamipride sur les espèces aquatiques. Les insecticides néonicotinoïdes affectent la mobilité des abeilles par des symptômes tels que des tremblements, des mouvements non coordonnés et l'hyperactivité (Lambing et al., 2001 ; Nauen et al., 2001 ; Medrzycki et al., 2003 ; Colin et al., 2004). Ainsi, l'Union



Nationale de l'Apiculture Française (UNAF) interdit leur utilisation dans les cultures parce qu'ils sont très toxiques pour les abeilles. En avril 2013, les Etats membres de l'Union Européenne ont décidé le retrait du marché de trois molécules néonicotinoïdes : l'imidaclopride, la clothianidine et le thiaméthoxam. Cependant, il a été constaté que l'acétamipride a le même mode d'action que les molécules retirées du marché et donc constitue un risque pour les abeilles. La directive 91/414/CEE du Conseil Européen, indique une dose journalière admissible (DJA) de 0,07 mg/kg.pc/jour et une dose de référence aiguë (ARfD) de 0,1 mg/kg.pc. L'EFSA a récemment recommandé d'abaisser les valeurs de la DJA et de l'ARfD à une valeur de 0,025 mg/kg.pc/jour (EFSA, 2014).

Les méthodes analytiques pour la détermination de la lambda-cyhalothrine et de l'acétamipride

Plusieurs méthodes analytiques ont été développées pour la détection des Pyréthrinoides dans l'environnement parmi lesquels nous notons souvent quatre méthodes qui sont: High Performance Chromatography Liquid (HPLC), Enzyme Linked Immuno-Sorbent Assay (ELISA), Gas Chromatography/Electron Capture Detection (GC-ECD), Gas Chromatography/Mass Spectrometry (GC-MS). Par contre, pour les néonicotinoïdes, les méthodes d'analyses souvent utilisés sont au nombre de deux : High Performance Chromatography Liquid (HPLC) et Enzyme Linked Immuno-Sorbent Assay (ELISA). Il est constaté que la GC-ECD ou la GC-MS n'est pas souvent utilisé pour la détermination des néonicotinoïdes à cause de leur faible volatilité et thermolabilité. L'utilisation de ces insecticides (pyréthrinoides, néonicotinoïdes) impose que leurs évaluations sur l'environnement puissent suivre une méthode analytique fiable afin d'obtenir des résultats scientifiquement acceptables.

Usage de l'HPLC pour la détection des Pyréthrinoides (lambda-cyhalothrine) et des Néonicotinoïdes (acétamipride)

L'HPLC a été utilisé par certains auteurs pour doser non seulement les pyréthrinoides (Giorgi et al., 2005) mais aussi

pour doser les néonicotinoïdes (Wang, 2012). Cette méthode analytique est moins coûteuse et peut également être utilisée dans de petits laboratoires. Cependant, ils reconnaissent que cette méthode est moins rapide, moins précise, moins sensible que GC-MS. Pour renforcer la capacité de HPLC, d'autres auteurs ont couplé cette méthode à un détecteur MS/MS parce que ce couplage présente des avantages pour la détermination des métabolites de Pyréthrinoides par rapport au GC-MS/MS (Baker et al., 2004). Pour ces auteurs, les échantillons sont analysés plus rapidement soit 100 à 150 échantillons par jour avec un cycle d'injection de 9,5 min. De plus HPLC-MS/MS nécessite moins de maintenance sans perdre sa sensibilité. Enfin, l'utilisation de HPLC-MS/MS élimine le besoin de dérivation, ce qui minimise le temps de préparation de l'échantillon (Baker et al., 2004). L'HPLC/MS ou l'HPLC-MS/MS est trouvé très efficace et avantageuse pour la détermination de Néonicotinoïdes dans diverse matrice en raison de leur faible volatilité et thermolabilité (Delphine et al., 2013). De plus, l'EFSA (2011) au cours d'une étude conclut que l'HPLC-MS/MS est une méthode analytique adéquate permettant de faire respecter les résidus en Acétamipride dans les matières premières. Ainsi, pour son étude réalisée en 2014, il utilise l'HPLC/MS pour déterminer les résidus en Acétamipride dans les bananes et conclut une Limite Maximale en Résidus (LMR) de 0,4 mg/kg dans les bananes (EFSA, 2014). Actuellement, l'UPLC/MS (Ultra Performance Liquid Chromatography) est utilisé pour la détermination des Néonicotinoïdes (Giroud, 2013 ; Zhiming, 2013).

Usage de l'ELISA pour la détection des Pyréthrinoides (lambda-cyhalothrine) et des Néonicotinoïdes (acétamipride)

Des méthodes ELISA ont été développées pour la détermination des pyréthrinoides dans les échantillons d'eau de rivière (Wang et al., 2011); dans les échantillons d'eaux industrielles (Lee et al., 2004) dans des végétaux, dans les aliments (Yang et al., 2010); dans les produits agricoles (Eun-Kee et al., 2004) dans les plasmas humains (Sarunya et al., 2012) et



dans les urines humains (Guomin et al., 2000, 2004). De même, elle est utilisée pour la détermination des néonicotinoïdes (Hee-Joo, 2004). Tous ces auteurs révèlent qu'ELISA présente une haute sensibilité et spécificité, une rapidité de réponse et est beaucoup plus moins cher. De plus, elle est simple sans des processus de rinçage compliqué durant l'analyse (Watanabe, 2001). Il s'agit d'un outil polyvalent, relativement disponible, qui pourrait compléter les outils classiques dans le programme de surveillance régulière des pesticides dans les pays en développement (Oteod, 2013). Guomin et al. (2004) indiquent également que l'ELISA est une méthode précieuse et qui a de la valeur pour le suivi de l'environnement et pour l'évaluation de l'exposition humaine à ces composés. Mais notons que dans la littérature, nous n'avons pas eu d'étude réalisée sur la détermination de la lambda-cyhalothrine par ELISA. Il a été remarqué que le méthanol est un bon solvant pour la méthode ELISA (Guomin, 2000 ; Hu-Jang, 2004). Un test ELISA peut être développé au moyen soit d'anticorps monoclonaux (spécifiques d'un seul antigène), soit d'anticorps polyclonaux (ces derniers peuvent présenter des réactions croisées avec plusieurs antigènes). Wang et al. (2011) ont réalisé une synthèse concernant les tests ELISA basés sur des anticorps polyclonaux et monoclonaux pour la détection des pyréthri-noïdes (Tableau 3) et concluent que les tests ELISA basés sur des anticorps polyclonaux permettent la détermination simultanée et avec précision des pyréthri-noïdes, et en général des composés comprenant un groupe phenoxybenzoïque (Wang et al., 2011).

Pour les Néonicotinoïdes par contre, seul ELISA basé sur un anticorps monoclonal est développé pour la détermination des Néonicotinoïdes comme méthode de screening. (Hee-Joo, 2004 ; Eiki, 2004). Ces auteurs démontrent que ce test ELISA est facile à manipuler et permet une bonne récupération, soit en moyenne (70 à 120%) pour l'Imidaclopride et (80 à 100%) pour l'Acétamipride.

Usage de la GC-ECD pour la détection des Pyréthri-noïdes

La chromatographie gazeuse couplée au détecteur à capteur d'électron a été utilisée par plusieurs auteurs pour la détermination des Pyréthri-noïdes dans diverses matrices eau, sédiment, viande, poisson, etc. (Danilo et al., 2007 ; Hua et al., 2009 ; Yang et al., 2010 ; Feo et al., 2010 ; Paramasivan, 2014). L'avantage de cette méthode est qu'elle utilise un petit volume de solvant et permet de réduire le temps d'analyse (Danilo et al., 2007). De plus, des études ont montré que l'ECD est particulièrement adapté à l'analyse de nombreux pesticides halogénés (Van der hoff et al., 1999 ; Santos et al., 2002)

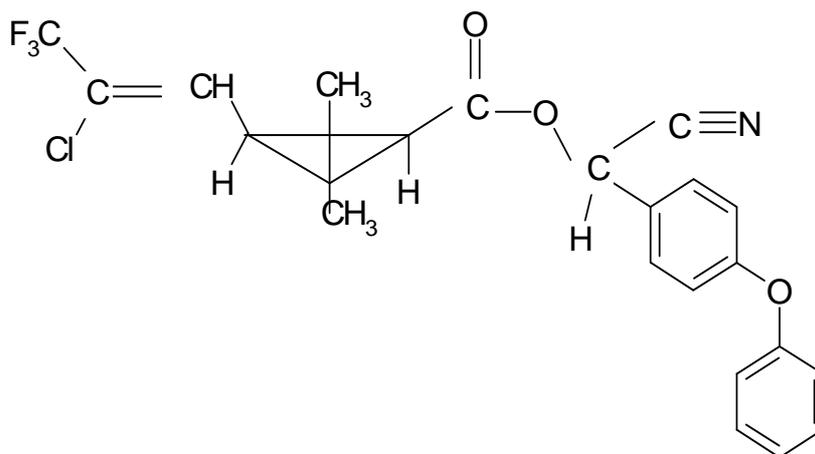
Usage de la GC-MS pour la détection des Pyréthri-noïdes

La méthode GC-MS est plus utilisée dans la littérature pour la détermination des Pyréthri-noïdes dans diverses matrices tels que eau de surface, eau souterraine, eau de robinet, sédiments, viande, poissons, légumes, fruits, etc (Fernández-Gutiérrez et al., 1998 ; Beltran et al., 2003 ; Francesc et al., 2005 ; Giorgi et al., 2005 ; Vanessa et al., 2007 ; Dongli et al., 2010 ; Toshiaki, 2013 ; Jeancarolo, 2014 ; Raeppl et al., 2015) car le spectromètre de masse tend aujourd'hui à supplanter tous les autres du fait qu'il soit le seul à fournir des informations structurales sur les composés séparés par chromatographie (Paramasivan, 2014). De plus, des études ont montré que le MS a une sensibilité deux cent fois plus grande que ECD (Domotorova, 2006) elle est utilisée pour la détermination des métabolites de Pyréthri-noïdes dans l'urine humaine (Kuhn et al., 1996 ; Angerer et al., 1997). Cette méthode analytique présente une grande sensibilité et une capacité de détection et de quantification d'une faible concentration de pesticides dans les échantillons (Jeancarolo, 2014). Mais, notons que des méthodes d'extraction diffèrent non seulement d'un auteur à un autre mais également de la matrice dans laquelle le contaminant veut être extrait. Il a été montré que l'acétone, l'éther de pétrole à 40-60 °C et le n-hexane, l'acétate d'éthyle constituent les meilleurs solvants d'extraction

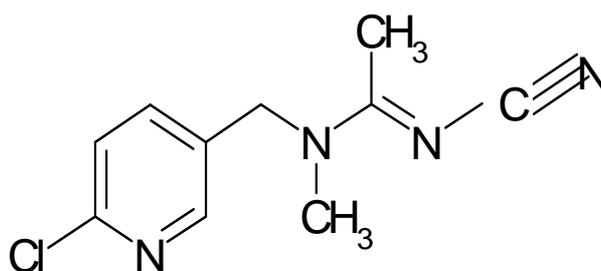


pour la détermination des Pyréthrinoïdes en général et de la lambda-cyhalothrine en particulier (Danilo et al., 2007 ; Alicja, 2010 ; Albaseer, 2010). De plus, la GC-MS sert de méthode de confirmation pour ELISA, HPLC et GC-ECD des résidus de Pyréthrinoïdes dans des matrices. C'est ainsi que plusieurs auteurs ayant utilisé les méthodes ELISA, GC-ECD pour déterminer la concentration en

résidus des Pyréthrinoïdes dans une matrice donnée, ont dû par la suite confirmer ou valider ces concentrations en résidus par la méthode GC-MS (Gou-Fan et al., 2000 ; Guomin et al., 2000 ; Eun-Kee et al., 2004 ; Giorgi et al., 2005 ; Danilo et al., 2007 ; Feo et al., 2010). Ils concluent tous qu'il y a une bonne corrélation entre ces différentes méthodes analytiques.



a- Lambda-cyhalothrine



b- Acétamipride

Figure 1: Formule structurale de la lambda-cyhalothrine et de l'acétamipride.



Tableau 1: Synthèse des caractéristiques physico-chimiques de la lambda-cyhalothrine.

Paramètres	Propriétés	Référence
Nom commun	Lambda-cyhalothrine	Tomlin, 2004
Numéro CAS	91465-08-6	Tomlin, 2004
Bioconcentration	4600 à 5000	U.S. EPA/OPP 1988a U.S. EPA/EFED989a
Code de PC US EPA	128897	USEPA, 2007
Formule moléculaire	C ₂₃ H ₁₉ ClF ₃ NO ₃	449,9 USDA/ARS 1995
Apparence /état ambiant	Solide incolore	Tomlin, 2004
Solubilité dans l'eau (mg/L)	4.10 ⁻³ à 20°C et pH 5	SANCO, 2001
Constante de dissociation Kd (pKa)	1,970 à 7,610	U.S. EPA/OPP, 2002a
Log du coefficient de partage		SANCO, 2001
Octanol-eau (log Kow)	7	Tomlin, 2004 ; Bennett et al., 2005
Bioconcentration factor (BCF) (fish)	2240	Laskowski, 2002

Tableau 2 : Synthèse des caractéristiques physico-chimique de l'acétamipride.

Paramètres	Propriétés
Nom commun	Acétamipride
Nom (IUPAC):	(E)-N 1 -[(6-chloro-3-pyridyl)methyl]-N 2 -cyano-N 1 -methyl
Formule moléculaire et masse molaire moléculaire (g/mol)	C ₁₀ H ₁₁ ClN ₄ 222.68
Point d'ébullition (°C)	98.9 °C
Solubilité dans l'eau mg/L	4.25 x 10 ³ à 25 °C 3.48 x 10 ³ à 25 °C 2.95 x 10 ³ à 25 °C 3.96 x 10 ³ à 25 °C
Pression de vapeur (mm Hg)	1 x 10 ⁻⁸
Coefficient de partition octanol-eau	Kow = 6.27 Log K ow = 0.8 à 20 °C
pKa	0.7 à 25 °C
Constante d'Henry	5,3.10 ⁻⁸
Constante de dissociation	pKa: 0.7 at 25 °C
Stabilité Hydrolitique DT50	pH 4: Stable à 22 °C, 35 °C et 45 °C pH 5: Stable at 22 °C, 35 °C et 45 °C pH 7: Stable at 22 °C, 35 °C et 45 °C pH 9: à 22 °C, DT 50 =812 jours à 35 °C, DT 50 =52.9 jours à 45 °C, DT 50 =13.0 jours Calculé à 25 °C: DT 50 =420jours

Source : US-EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012.



Tableau 3 : Synthèse sur les types d'anticorps utilisés pour la détermination des résidus de pyréthrinoides par ELISA.

Groupe analysé	Analyte cible	Anticorps	IC50 (µg/L)	Auteurs
Pyrethrinoides de type I	cyperméthrine	PcAb	13,5	Lee, 2004
	deltaméthrine	PcAb	17,5	Lee, 2002
		McAb	500	Queffelec, 1998
	fenpropathrine	PcAb	20	Wengatz, 1998
	perméthrine	PcAb	30	Watanabe, 2001
Pyrethrinoides de type II	phénothrine		20	
	cyperméthrine	PcAb	78	MaK, 2005
	cyfluthrine		205	
	cyhalothrine		120	
	deltaméthrine		13	
	esfenvalerate		6	
	fenvalerate		8	
Pyréthrinoides de type α cyano	fluvalinate		123	
	Cyphenothrine	PcAb	4,58	Hao, 2009
	fenpropathrine		5,62	
	deltaméthrine		7,08	
	cyperméthrine		10,72	
	flucythrinate		19,95	
	esfenvalerate		28,18	
	Deltaméthrin	McAb	17	Kong, 2010
Pyréthrinoides ayant le groupe phenoxybenzoïque	deltaméthrine	PcAb	20	Yang, 2010
	cyperméthrine		16	
	fenvalerate		15	
	fluvalinate		11	
	fenpropathrine		20	
	Perméthrine	PcAb	2,50	Guomin, 2000

Source: Wang et al., 2011 (PcAb: Anticorps polyclonaux, McAb: Anticorps monoclonaux)

Conclusion

L'objectif de cet article a été de faire le point sur la toxicité de la lambda-cyhalothrine et l'acétamipride et de leurs méthodes de dosage. Il ressort de tout ce qui précède que la lambda-cyhalothrine et l'acétamipride sont des matières actives clés dans le traitement phytosanitaire du cotonnier au Bénin. Ces matières actives ont des propriétés physico-chimiques et toxicologiques avérés sur les êtres vivants aussi bien terrestres qu'aquatiques. Par rapport aux méthodes analytiques, l'HPLC-MS, l'HPLC-MS/MS et ELISA sont les méthodes analytiques les plus utilisés pour la détermination des néonicotinoïdes à cause de leur faible

volatilité et thermolabilité par contre la GC-MS et ELISA sont les plus utilisés pour la détermination des pyréthrinoides. Ainsi, pour le suivi de ces molécules dans l'environnement béninois, il conviendrait de développer des méthodes analytiques ELISA, GC-MS et HPLC/MS.

Conflit d'intérêt

Les auteurs de l'article déclarent qu'ils n'ont aucun conflit d'intérêts.

Contribution des auteurs

BZ: Conception de la thématique, recherche bibliographique, rédaction de l'article ; MPA, PA et IIT: Correction de



l'article et lecture de la version finale ; M-LS : Conception de la thématique et lecture de la version finale.

REFERENCES

- Agbohessi PT, Imorou Toko I, Attakpa EY, Kestemont P. 2011. Caractérisation des pesticides chimiques utilisés en production cotonnière et impact sur les indicateurs économiques dans la Commune de Banikoara au Nord du Bénin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **5**(5): 1828-1841.
- Agbohessi PT, Imorou Toko I, Attakpa EY, Kestemont P. 2012. Synthèse des caractéristiques physico-chimiques et effets écotoxicologiques du Tihan 175 O-TEQ utilisé dans la protection phytosanitaire du cotonnier au Bénin. *Int. J. Biol. Chem. Sci.*, **6**(5): 2280-2292.
- Albaseer SS, Rao RN, Swamy YV, Mukkanti K, 2010. An overview of sample preparation and extraction of synthetic pyrethroids from water, sediment and soil. *Journal of Chromatography A.*, **1217**: 5537-5554.
- Angerer J, Ritter A. 1997. Determination of metabolites of pyrethroids in human urine using solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography B.*, **695**: 217–226.
- Ali A, Khan JA, Khaliq T, Javed I, Muhammad F, Aslam B, Khan M Z. 2014. Hematobiochemical disruptions by lambda-cyhalothrin in rats. *Pak. Vet. J.*, **34**(1): 54-57.
- Alicja N, Tomask Z, Stanislaw S, Jan Z. 2010. Determination of pyrethroid residues in meat by gas chromatography with electron capture detection. *Bull Vet Inst Pulawy.*, **54**: 595-599.
- ANSES. 2013. AVIS de l'Agence Nationale de Sécurité Sanitaire de l'Alimentation, de l'Environnement et du Travail, Maisons-Alfort, Anses dossier n° 2010-1395 SOLOFOL.
- ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry). 2003. Toxicological Profile for Pyrethrins and Pyrethroids. Available at : <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp155.html>, consulté le 02-07-15.
- Baker ES, Olsson OA, Barr DB. 2004 Isotope Dilution High-Performance Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry Method for Quantifying Urinary Metabolites of Synthetic pyrethroid Insecticides. *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, **46**: 281-288.
- Bao G, Wang MH, William LC, Dao JC, Zheng JS. 2007. Risk assessment of cyhalothrin on aquatic organisms in paddy field in China. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, **48**: 69-74.
- Baohong Z, Xiaoping P, Louise V, Suzy D, Scott TM, George PC, Todd AA. 2008. Development of a method for the determination of 9 currently used cotton pesticides by gas chromatography with electron capture detection. *Talanta*, **75**: 1055-1060.
- Beltran J, Peruga A, Pitarch E, Lopez FJ, Hernandez F. 2003. Application of solid-phase microextraction for the determination of pyrethroid residues in vegetable samples by GC-MS. *Anal Bioanal Chem.*, **376**(4): 502-511.
- Çakmak MN, Gorgon A. 2003. Toxic effect of a synthetic pyrethroid insecticide (Cypermethrin) on blood cells of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*, Walbaum). *Journal of Biological Sciences.*, **3**: 694-698.
- Colin ME, Bonmatin JM, Moineau I, Gaimon C, Brun S, vermandere JP. 2004. A method to quantify and analyze the foraging activity of honey bees: relevance to the sublethal effects induced by systemic insecticides. *Arch Environ Contam Toxicol.*, **47**: 387-395.
- CRA-CF (Centre de Recherche Agricole Coton et Fibre). 2006. Classification des pestes selon les zones agricoles du Bénin. Rapport final, p5-14.
- Danilo A, Fabiana V, Silvana G, Roberto D, 2007. Development of an analytical



- method for the determination of residues of four pyrethroids in meat by GC-ECD and confirmation by GC-MS. *Anal Bioanal Chem.*, **389**: 1791-1798.
- Delauney T, Gourdeau J, Hulin A, Monteirck S, Pernot P. 2010. Atmospheric measurements of pesticides in France by the air quality monitoring networks. *Pollution Atmospherique.*, **208**: 437-452.
- Delphine P, Géraldine B, Jean-Marc B, Luc PB. 2013. Sensitive analytical methods for 22 relevant insecticides of 3 chemical families in honey by GC-MS/MS and LC-MS/MS. *Anal Bioanal Chem.*, **406**: 621-633.
- Dömötörövá M, Hercegová A, Matisová E. 2006. Monitoring of pesticide residues in apples from Slovakia for baby food production. *Czech J. Food Sci.*, **24**: 84-92.
- Dongli W, Jing Y, Michael JL. 2010. Sediment Matrix Effects in Analysis of pyrethroid Insecticides Using Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Arch Environ Contam Toxicol.*, **59**: 382-392.
- EFSA (European Food Security Authority). 2014. Reasoned opinion on the modification of the existing MRL for acetamiprid in bananas. *EFSA Journal*, **12**(9): 3824.
- EFSA (European food safety authority). 2015. Conclusion on the peer review of the pesticide risk assessment of the active substance lambda-cyhalothrin. *EFSA Journal*, **12**(5): 3677.
- Eiki W, Heesoo E, Koji B, Tomohito A, Yasuo I, Shozo E, Masako U. 2004. Rapid and simple screening analysis for residual imidacloprid in agricultural products with commercially available ELISA. *Analytica Chimica Acta*, **521**: 45-51.
- El-Demerdash FM, 2007. Lambda-cyhalothrin-induced changes in oxidative stress biomarkers in rabbit erythrocytes and alleviation effect of some antioxidants. *Toxicol. In Vitro*, **21**: 392-397.
- EPA (United States Environmental protection Agency). 2002. *Office of Prevention Pesticides and Toxic Substances (7501C)*. Aerial Rios Building 1200 Pennsylvania: NW Washington; p4
- Eun-Kee P, Jung-Hyun K, 2004. Determination of pyrethroid residues in agricultural products by an enzyme-linked immunosorbent assay. *J. Agric. Food Chem.*, **52**: 5572-5576.
- Farmer D, Hill IR, Maund SJ, 1995. A comparison of the fate and effects of two pyrethroid insecticides (lambda-cyhalothrin and cypermethrin) in pond mesocosms. *Ecotoxicology*, **4**: 219-244.
- Fernández-Gutiérrez A, Martínez-Vidal JL, Arrebola-Liébanas FJ, Gonzalez-Casado A, Vílchez JL. 1998. Determination of endosulfan and some pyrethroids in waters by micro liquid-liquid extraction and GC-MS. *J. Anal Chem.*, **360**: 568-572.
- Feo ML, Eljarrat E, Barcelo D. 2010. Determination of pyrethroid insecticides in environmental samples. *Trends in Analytical Chemistry*, **7**: 693-705.
- Francesc A, Esteve-Turrillas, Agustin P, Miguel de la Guardia. 2005. Determination of pyrethroid insecticide residues in vegetable oils by using combined solid-phases extraction and tandem mass spectrometry detection. *Analytica Chimica Acta*, **553**: 50-57.
- Gautier S. 2013. Validation d'une méthode de multi-target-screening par chromatographie liquide couplée à la spectrométrie de masse en tandem et étude de l'utilisation des résultats des criblages toxicologiques dans les services de réanimation et d'urgences du CHU de grenoble. Diplôme d'Etat en pharmacie, Université Joseph Fourier, p.87.
- Giorgi M, Cugini I, Meucci V, Bestini S, Giuliani M, Soldani G. 2005. New HPLC and GC-MS methods for the investigation of cypermethrin in edible portions of fish: Development, validation and comparison. *Veterinary*



- Research Communications*, **29**(2): 293–295.
- Giroud B, Vauchez A, Vulliet E, Wiest L, Buleté A. 2013. Trace level determination of pyrethroid and neonicotinoid insecticides in beebread using acetonitrile-based extraction followed by analysis with ultra-high-performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography*, **1316**: 53- 61.
- Gou-Fang P, Yan-Zhong C, Chun-Lin F, Jin-Jie Z, Xue-Min L, Jun M, Da-Ning W, Sheng-Mei L, Wen-Bin S, Hong-Ping L, Sue-Sun W, Robert K, Jozef T, Sona T. 2000. Interlaboratory study of identification and quantitation of multiresidue pyrethroids in agricultural products by gas chromatography–mass spectrometry. *Journal of Chromatography A.*, **882**: 231–238.
- Guonin S, Whitney R, Donald W, Shirley J, Daniel P, Bruce D. 2000. Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the Pyrethroid Permethrin. *J. Agric. Food Chem.*, **48**: 4032-4040.
- Guonin S, Huazhang H, Donald S. 2004. A sensitive class specific Immunoassay for the detection of pyrethroid Metabolites in Human Urine. *Chem. Res. Toxicol.*, **17**: 218-225.
- Hallenbeck WH, Cunningham-Burns KM. 1985. *Pesticides and Human Health*. Springer Verlac: New-York.
- Herbert GT, Chetan R, Jie F, Jorge LP, Chaouki TA. 2012. Finite abstractions for hybrid systems with stable continuous dynamics. *Discrete Event Dynamic Systems*, **22**(1): 83-99.
- Hee-Joo K, Weilin L, Shelver b, Qing X. 2004. Monoclonal antibody-based enzyme-linked immunosorbent assay for the insecticide imidacloprid. *Analytica Chimica Acta*, **509**: 111–118.
- Hossain MM, Suzuki T, Sato I, Takewaki T, Suzuki K, Kobayashi H. 2005. Neuromechanical Effects of Pyrethroids, Allethrin, Cyhalothrin and Deltamethrin on the Cholinergic Processes in Rat Brain. *Life Sci.*, **77**(7): 795-807.
- Hu-Jang L, Guomin S, Ki C, Eun-Kee P, Takaho W, Shirley J, Bruce D. 2004. Development of an Enzyme-Linked Immunosorbent Assay for the pyrethroid Cypermethrin. *J. Agric. Food Chem.*, **52**: 1039-1043.
- Hua K, Hong M, Xiao LH, Yun FZ, Jian ZS, Chuan LX, Yong NW. 2009. Détermination of pyrethroid Residues in Pork Muscle by Immunoaffinity Cleanup and GC-ECD. *Chromatographia*, **70**: 995-999.
- ICAC (International Cotton Advisory Committee). 2009. *Cotton, this Month*. 1629 K Street: Washington USA.
- Iwasa T, Motoyama N, Ambrose JT, Michael R. 2004. Mechanism for the different toxicity of neonicotinoid insecticides in the honey bee, *Apis mellifera*. *Crop Protection.*, **23**: 371–378.
- Jeancarlo P, dos Anjos, Jailson BA. 2014. Determination of nineteen pesticides residues (organophosphates, organochlorine, pyrethroids, carbamate, thiocarbamate and strobilurin) in coconut water by SDME/GC–MS. *Microchemical Journal*, **112**: 119-126.
- Joncour G, 1959. Lutte anti-palustre au Dahomey. Rapport n° 13, Ministère de la Santé Publique, Bénin, p10.
- Katary A. 2003. Etude spatio-temporelle de la gestion de la résistance de *Helicoverpa armigera* (Hubner, 1808) aux Pyréthrinoïdes en culture cotonnière au Bénin. Thèse de Docteur d'Etat ès Sciences Naturelles, Université d'Abomey-Calavi, Cotonou, p.202.
- Köprücü K, Rahmi A. 2004. The toxic effects of pyrethroid deltamethrin on the common carp (*Cyprinus carpio* L.) embryos and larvae. *Pesticide Biochemistry and Physiology*, **80**: 47-53.
- Kuhn KH, Leng G, Bucholski KA, Dunemann L, Idel H. 1996. Determination of Pyrethroid Metabolites in Human Urine by Capillary Gas Chromatography-Mass



- Spectrometry. *Chromatographia*, **43**(5-6): 285-292.
- Lambing M, Armengaud C, Raymond S, Gauthier M. 2001. Imidacloprid-induced facilitation of the proboscis extension reflex habituation in the honeybee. *Arch Insect Biochem Physiol.*, **48**: 129-134.
- Laskowski DA. 2002. Physical and chemical properties of pyrethroids. *Rev Environ Contam Toxicol.*, **174**: 49-170.
- Leng G. 1999. The influence of individual susceptibility in pyrethroid exposure. *Toxicology Letters*, **107**: 123-130.
- Li-Ming H, John T, Albert W, Kean G. 2008. Environmental Chemistry, Ecotoxicity, and Fate of Lambda-Cyhalothrin. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, **100**: 71-91.
- MAEP (Ministère de l'Agriculture, de l'Élevage et de la Pêche). 2014. Liste des produits phytosanitaires disponibles pour la campagne agricole 2013-2014 dans les départements du Borgou-Alibori au Bénin.
- MAAF (Ministère de l'Agriculture, de l'Agroalimentaire et de la Forêt). 2013. Les politiques agricoles à travers le monde. (Ed 4) Paris, p5.
- Martinez-Larranaga MR, Anadoacuten A, Martiacutenez MA, Martiacutenez M, Castellano VJ, Diacutecz MJ. 2003. 5-HT Loss in Rat Brain by Type II Pyrethroid Insecticides. *Toxicol. Ind. Health*, **19**(7-10): 147-55.
- Mbaye DF. 2008. Interdiction de l'Endosulfan dans les pays du Sahel en Afrique de l'Ouest. Rapport de consultation, groupe de travail PAN/IPEN sur les pesticides POPs. Presse Locale, Dakar.
- Medrzycki P, Montanari R, Bortolotti P, Sabatini AG, Maini S, Porrini C. 2003. Effect of imidacloprid administered in sublethal doses on honey bee behaviour. *Laboraty Tests Bull. Insectol.*, **56**: 59-62.
- Mikiko U, Eiki W, Shigekazu I, Seiji I, Shiro M. 2012. Development of immunoassay based on monoclonal antibody reacted with the neonicotinoid insecticides chlothianidin and dinotefuran. *Research and Development Division*, **54**: 601-8510.
- Mondal S, Ghosh RC, Mate MS, Karmakar DB. 2009. Effects of acetamiprid on immune System in female rats. *Proc Zool Soc.*, **62**: 109-107.
- Monkiedje A, Njine T, Demanou J, Nola M. 2000. Laboratory and field assessment of the eco-toxicological effects of the indigenous molluscicide *Phytolacca dodecandra* (Endo-44) on the aquatic ecosystem in Cameroon. *African Journal of Tropical Hydrobiology and Fisheries*, **9**(1-2): 62-77.
- Moore MT, Bennett ER, Cooper CM, Smith S, Shields FD, Milam CD, Farris JL. 2001. Transport and fate of atrazine and lambda-cyhalothrin in an agricultural drainage ditch in the Mississippi Delta, USA. *Agric Ecosyst Environ.*, **87**: 309-314.
- Nauen R, Ebbinghaus-Kintscher U, Schmuck R. 2001. Toxicity and nicotinic acetylcholine receptor interaction of imidacloprid and its metabolites in *Apis mellifera* (Hymenoptera: Apidae). *Pest Manag Sci.*, **57**: 577-586.
- Oluah NS, Chineke AC. 2014. Alterations in the biochemical parameters of the african catfish *Clarias gariepinus* [Burchell] exposed to sublethal concentrations of lambda-cyhalothrin. *Annals of Environmental Science*, **8**: 1-7.
- Oros DR, Werner I. 2005. Pyrethroid Insecticides An Analysis of Use Patterns, Distributions, Potential Toxicity and Fate in the Sacramento-San Joaquin Delta and Central Valley. Thèse de doctorat, Université de Californie, p.24.
- Otieno PO, Owuor PO, Lalah JO, Pfister G, Schramm KW. 2013. Comparative evaluation of ELISA kit and HPLC DAD for the determination of chlorpyrifos ethyl residues in water and sediments. *J. Talanta*, **15**: 7-14.
- Paramasivan M, Chandrasekaran S. 2014. Persistence behaviour of deltamethrin on



- tea and its transfer from processed tea to infusion. *J. Chemosphere*, **111**: 5-10.
- Park SS, Erstfeld KM. 1999. The effect of sediment organic carbon content on bioavailability of hydrophobic compounds in aquatic ecosystems. *Environ. Pollut.*, **105**: 9-15.
- Polat H, Ercekoc FU, Viran R, Kocak O. 2002. Investigation of acute toxicity of beta-cypermethrin on guppies *Poecilia reticulata*. *Chemosphere*, **49** (1): 39-44.
- Raepffel C, Appenzeller BM, Millet M. 2015 Determination of seven pyrethroids biocides and their synergist in indoor air by thermal-desorption gas chromatography/mass spectrometry after sampling on Tenax TA s passive tubes. *Talanta*, **131**: 309-314.
- Rosset R, Caude M, Jardy A. 1991. *Chromatographie en Phase Liquide et Supercritique*. Elsevier/Masson : Paris ; 28.
- Sanco DG. 2011. Review report for the active substance Lambda-cyhalothrin Finalised in the Standing Committee on Plant Health at its meeting on 19 October 2000 in view of the inclusion of lambda-cyhalothrin in Annex I of Directive 91/414/EEC, European commission directorate-general health & consumer protection.
- Santos FJ, Galceran MT. 2002. The application of gas chromatography to environmental analysis. *Trends in Anal. Chem.*, **21**: 672-685.
- Sarunya T, Tippawan P, Somporn C, Ampica M. 2012. An enzyme-linked immunosorbent assay for detecting 3-phenoxybenzoic acid in plasma and its application in farmers and consumers. *Anal Methods*, **4**(11): 3772-3778.
- Suchail S, Guez D, Belzunces Lp. 2001. Discrepancy between acute and chronic toxicity induced by imidacloprid and its metabolites in *Apis mellifera*. *Environ Toxicol Chem.*, **19**: 1901-1905.
- Temple W, Smith NA. 1996. Synthetic Pyrethroid Insecticides, Human toxicology. *Elsevier Science*, **15**: 541-543.
- Tjeerd B, Guy S, Cornelis AMV, Veerle M. 2012. Neonicotinoids in bees: a review on concentrations, side-effects and risk assessment. *Ecotoxicology*, **21**(4): 973-992.
- Tomlin CD. 2000. *Pesticide Manual, a World Compendium*. The British Crop Protection Council, Alton, Hampshire: UK.
- Ton. 2004. *La Production du Coton au Benin ; Projet d'Analyse d'une Spéculation Agricole par Pays*. Presse locale, Institut Voor, Université d'Amsterdam: Amsterdam.
- Toshiaki Y. 2013. Analytical method for urinary metabolites of the fluorine-containing pyrethroids metofluthrin, profluthrin and transfluthrin by gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography B.*, **7**: 77-83.
- Tranchant J. 2004. *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse* (4^{ème} edn). Masson : Paris.
- USDA/ARS. 1995. U.S. Department of Agriculture/Agricultural Research Station. ARS Pesticide Properties Database. Available at: <http://www.ars.usda.gov/Services/docs.htm?docid=14147>.
- U.S. EPA/OPP 2007 U.S. EPA/OPP (U.S. Environmental Protection Agency/Office of Pesticide Programs). 2007a. Lambda-cyhalothrin; Pesticide Tolerance. *Federal Register*, **72**(157): 45656-45663.
- US-EPA (United States Environmental Protection Agency), 2012. Acetamiprid; Pesticide Tolerances. EPA-HQ-OPP-2011-0403; FRL-9340-7 Federal Register. **77**(60): 18710-18716. Available online: <http://www.gpo.gov/fdsys/pkg/FR-2012-03-28/html/2012-7461.htm>
- Van der Hoff GR, van Zoonen P. 1999. Trace analysis of pesticides by gas chromatography. *J. Chrom. A.*, **843**: 301-322.



- Vanessa C, Maria L, Carmen G, Rafael C, Thierry D. 2007. Effects of sample pretreatment and storage conditions in the determinations of pyrethroids in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography-mass spectrometry. *Anal Bioanal Chem.*, **387**: 1841-1849.
- Velmurugan B, Selvanayagam M, Cengiz EI, Unlu E. 2007. Histopathology of lambda-cyhalothrin on tissues (gill, kidney, liver and intestine) of *Cirrhinus mrigala*. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, **24**: 286-291.
- Wang F. 1989. Clinical manifestations and diagnosis of acute pyrethroid poisoning. *Toxicology*, **63**:54-58.
- Wang J, Guichun Y, Wei S, Man S, Baixue G, Shuo W. 2011. Development of an Enzyme-Linked Immunosorbent Assay Based a Monoclonal Antibody for the Detection of Pyrethroids With Phenoxybenzene Multiresidue in River Water. *J. Agric. Food Chem.*, **59**(7): 2997-3003.
- Wang P, Yang X, Wanq J, Cui J, Donq AJ, Zhao HT, Zhang LW, Wang ZY, Xu RB, Li WJ, Zhang YC, Zhang H, Jing J. 2012. Multi-residue method for determination of seven neonicotinoid insecticides in grains using dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid micro-extraction by high performance liquid chromatography. *Food Chem.*, **134**(8): 16991-16699.
- Watanabe S, Ito S, Omoda N, Munakata H, Hayashi M, Yuasa Y. 2001. Development of competitive enzyme-linked immunosorbent assays (ELISAs) based on monoclonal antibodies for chloronicotoid insecticides imidacloprid and acetamiprid. *Analytica Chimica Acta*, **427**: 211-219.
- Weston DP, Holmes RW, You J, Lydy MJ. 2005. Aquatic toxicity due to residential use of pyrethroid insecticides. *Environ Sci Technol.*, **39**: 9778-9784.
- Yang Lu, Na Xu, Yan Z, Bing, Yang S, SHuo W. 2010. Development of general immunoassays for pyrethroids: a new approach for hapten synthesis using pyrethroid metabolite analogue and application to food samples. *Food and Agricultural Immunology*, **21**: 27-45.
- Zhang ZW, Sun JX, Chen S, Wu YQ, He FS. 1991. Levels of exposure and biological monitoring of pyrethroids in spraymen. *Brit. J. Ind. Med.*, **48**: 82-86.
- Zhang JJ, Wang Y, Xiang HY, Li MX, Li WH. 2011. Oxidative stress: Role in acetamiprid induced impairment of the male mice reproductive system. *Agricultural Sciences in China.*, **10**: 786-796.
- Zhang YC, Zhang H, Jing J. 2012. Multi-residue method for determination of seven neonicotinoid insecticides in grains using dispersive solid-phase extraction and dispersive liquid-liquid micro-extraction by high performance liquid chromatography. *Food Chemistry.*, **134**(3): 161-168.
- Zhiming X, Yunxia Y. 2013. Determination of neonicotinoid insecticides residues in eels using subcritical water extraction and ultra-performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **777**: 32-40.

