

Bull. Acad. Vét. de France, 1985, 58, 199-212

COMMUNICATIONS

Une nouvelle famille d'insecticides : les pyréthriinoïdes de synthèse

par L. RICHOU-BAC* et Annick VENANT*

RÉSUMÉ

Les auteurs présentent les structures et les propriétés physico-chimiques des principaux pyréthriinoïdes de synthèse : la bioallethrine, la perméthrine, la cyperméthrine, le fenvalerate, la deltaméthrine et la fenpropathrine. Il est ensuite procédé à l'examen des applications phytosanitaires et vétérinaires et des problèmes de toxicité qui peuvent en découler chez l'homme en tant que consommateur et dans l'environnement.

Mots clés : Insecticides - Pyréthriinoïdes - Toxicité.

SUMMARY

A NEW FAMILY OF INSECTICIDS: THE SYNTHETIC PYRETHRINOIDES

The authors give the structural and physico-chemical aspects of main pyrethrinoids: bioallethrin, permethrin, cypermethrin, fenvalerate, deltamethrin and fenpropathrin. Then, use in agriculture and veterinary therapy are examined with the toxicological effects for consumer and the environment.

Key words : Insecticides compounds - Pyrethrinoids - Toxicity.

* Ministère de l'Agriculture, Direction de la Qualité, Services Vétérinaires, Laboratoire Central d'Hygiène Alimentaire, 43, rue de Dantzig - 75015 Paris cedex (Directeur J. GLEDEL).

INTRODUCTION

L'utilisation de substances toxiques ayant un pouvoir insecticide est très ancienne. Il y a 2 000 ans, les Chinois utilisaient déjà de la poudre de fleurs séchées, les pyrèthres. En 1690, La Quintinie découvre les qualités antiparasitaires du tabac. Puis à la fin du XVIII^e siècle et début du XIX^e siècle, les arsenicaux, les fluorures, le soufre, sont à leur tour employés.

C'est ensuite, avec le développement de la chimie organique, que les insecticides de synthèse sont mis au point, l'exemple le plus connu étant celui de la découverte du DDT par MULLER et WIESMAN en 1939.

A partir de ce moment là, de nombreux autres composés insecticides sont découverts que l'on regroupe dans les catégories des organochlorés, organo-phosphorés, carbamates... etc.

L'apparition de souches résistantes à ces produits, notamment aux composés organo-phosphorés, ainsi que la connaissance de plus en plus approfondie de l'action toxique des constituants naturels des pyrèthres vont alors déterminer le développement de la grande famille des pyrèthrinoïdes de synthèse.

A ce sujet, nous nous proposons d'examiner dans un premier temps, les étapes de la découverte des principaux composés de cette famille, leurs structures chimiques et leur pouvoir insecticide. Nous passerons ensuite en revue les applications actuelles tant sur le plan phytosanitaire que sur le plan vétérinaire. Nous terminerons enfin avec un aperçu sur les propriétés toxicologiques des principaux composés actuellement commercialisés.

I. STRUCTURE ET PROPRIETES

L'évolution conduisant aux pyrèthrynoïdes de synthèse est exemplaire. Partant d'une activité reconnue dans les extraits naturels, le chimiste a réussi à la retrouver dans des composés de synthèse puis est arrivé à créer des molécules dont certaines sont au nombre des insecticides les plus puissants dont l'homme n'ait jamais disposé.

L'activité insecticide des pyrèthrines, d'une part, leur photo-dégradation interdisant ou limitant leur emploi comme produit phytosanitaire, d'autre part, ont été le point de départ de laborieuses études menées sur le plan mondial par quelques équipes de recherche : ELLIOT et coll. [8] ; CASIDA et coll. [4] ; YAMAMOTO et coll. [20].

Le chimiste s'est donc attaché à recréer des molécules chimiques aussi proches que possible de la molécule initiale mais présentant une certaine stabilité dans l'environnement. C'est ainsi que les

pyréthrinoïdes dont nous allons présenter l'évolution et les principales molécules, ont été synthétisés.

1.1. Pyréthrines

L'étude menant aux pyréthrinoïdes de synthèse devait tout d'abord débiter par la connaissance approfondie de la structure chimique des pyréthrines. C'est à STAUDINGER et RUZICKA [19], que l'on doit en 1924, la caractérisation des constituants insecticides de la poudre de fleur de pyrèthre (*Chrysanthemum roseum* et *Cinerariaefolium*). Ces auteurs ont montré que l'activité insecticide des extraits naturels, est due à la présence de six esters de l'acide cyclopropanecarboxylique. Comme nous le voyons sur la figure 1, cet acide peut être substitué par deux radicaux différents (CH₃ et CO₂ CH₃) menant d'une part à l'acide chrysanthémique et d'autre part à l'acide pyréthrique.

Ces acides présentent la particularité de posséder deux carbones asymétriques (carbone 1 et carbone 3) de configuration R dans les extraits naturels.

L'acide pyréthrique possède une isomérisation supplémentaire due à sa double liaison, double liaison exclusivement de géométrie E dans l'acide naturel.

Quant à la partie ester, trois réthrolones différentes sont retrouvées : la pyréthrolone, la cinérolone et la jasmolone dont le carbone asymétrique est de configuration S et la chaîne éthylénique de géométrie Z.

Dans l'extrait naturel, nous nous trouvons donc en présence de 6 substances dérivées de l'acide chrysanthémique (pyréthrine I, cinérine I, jasmoline I) ou de l'acide pyréthrique (pyréthrine II, cinérine II et jasmoline II).

1.2. Alléthrines

Les premiers travaux de synthèse se sont tout d'abord orientés vers des esters simples basés sur l'acide chrysanthémique (acide pour lequel les possibilités d'isomérisation sont simplifiées) et sur une réthrolone synthétique, l'alléthrolone, constitué simplement par la structure commune des différentes réthrolones [18].

L'alléthrine synthétisée en 1949 par SCHECHTER et coll. [18] présentait huit stéréo-isomères, molécule obtenue sans résolution particulière du carbone asymétrique.

Des études ultérieures ont montré l'importance de la configuration des carbones asymétriques de la molécule.

En effet, le blocage en position R des carbones de la partie acide a conduit un composé deux fois plus performant : la bioalléthrine.

PYRETHRES→ PYRETHRINOIDES		
		PYRETHRINES <i>Chrys. roseum</i> <i>cinerariaefolium</i> STAUDINGER RUZIKA { 1924
		ALLETHRINES Alléthrine Bioalléthrine (S) SCHECHTER { 1949
		RESMETHRINES Resméthrine Bioresméthrine ELLIOT { 1967
		PERMETHRINES Perméthrine Bioperméthrine Cyperméthrine ELLIOT { 1973
		DELTAMETHRINE ELLIOT { 1974
		FENPROPATHRINE YAMAMOTO { 1975
		FENVALERATE OHNO { 1973

On se retrouve ici en présence de deux stéréo-isomères dont seul l'ester en position S est biologiquement efficace. Aujourd'hui, ce composé est commercialisé essentiellement en position S sous le nom de S. bioalléthrine.

1.3. Resméthrine et bio-resméthrine

D'autres études, basées sur l'estérification de l'acide chrysanthémique par l'alcool 5 benzyl 3 furylméthyle ont conduit en 1967, à la synthèse d'un insecticide : la resméthrine (ELLIOT et coll.) [7] dont l'isomère le plus actif possède les carbonés de la partie acide en position R (bio resméthrine).

1.4. Perméthrine, cyperméthrine et deltaméthrine

Les alléthrines et resméthrines molécules de synthèse dont l'activité est semblable à celle des pyréthrines (toxique pour l'insecte avec effet de choc et non toxique pour les mammifères) présentent deux sites photolabiles, interdisant leur emploi comme produit phytosanitaire.

Ce problème fut résolu en remplaçant :

1) Le noyau benzyl furanne par un noyau phénoxyphényle.

2) Les méthyles en position vinylique par soit des chlores (perméthrine), soit un groupe cyano (cyperméthrine), soit des bromes (deltaméthrine). Si les méthyles sont conservés, on obtient la fenpropathrine. A noter, cependant, que la fenpropathrine est principalement utilisée comme acaricide et non comme insecticide.

Ces composés ont les carbonés 1 et 3 de l'acide en position R, et le carbone asymétrique de l'alcool en position S. Ce sont des insecticides très puissants, en particulier pour la deltaméthrine, stable à la lumière, permettant en particulier, leur utilisation en agriculture.

1.5. Fenvalérate

Depuis 1973, un groupe voisin, assimilable aux pyréthrinoïdes de synthèse, est en voie de développement. Dans ce groupe se trouve le fenvalérate dans lequel le cycle cyclopropane de l'acide chrysanthémique est remplacé par un groupement isopropyl (OHNO et coll. [17]).

II. INDICATIONS

TRAITEMENTS PHYTOSANITAIRES ET VETERINAIRES

Les domaines d'application des pyréthrinoïdes s'élargissent chaque jour. A côté des utilisations agricoles, l'emploi de ces composés s'est diversifié et touche maintenant les secteurs des maladies parasitaires humaines et animales.

La comparaison des ventes des différentes classes d'insecticides montre que les pyréthriinoïdes sont en train de dépasser les organochlorés et les carbamates, et se placeront vraisemblablement en deuxième position derrière les organo-phosphorés dès 1985.

Les ventes de pyréthriinoïdes ont dépassé 3 milliards de francs en 1982 et se font dans le monde entier dans plus de cent pays. La prévision s'élève à 10 milliards de francs pour 1986 et il est possible, qu'à cette date là, une douzaine de composés différents soient sur le marché (six actuellement).

2.1. *Traitements phytosanitaires*

Les pyréthriinoïdes de synthèse sont utilisés principalement dans la désinsectisation des parties aériennes des végétaux d'une part, des locaux de stabulation des animaux, d'autre part (tab. I). Il est intéressant de constater les faibles quantités de matière active mises en œuvre, à partir de 5 g à l'hectare pour la deltaméthrine par exemple. Rappelons-nous les doses utilisées pour les insecticides organo-chlorés jusqu'à 8 kg à l'hectare pour la dieldrine notamment.

L'efficacité des traitements agricoles est en fait directement liée au développement récent des appareils épandeurs. Citons par exemple, les systèmes de pulvérisation centrifuge en rotative, électrostatique, pneumatique, et la thermonébulisation. La pulvérisation centrifuge, avec des formulations bien adaptées, fait épandre de quelques millilitres jusqu'à 5 litres à l'hectare d'une manière très uniforme, grâce au pouvoir couvrant du nuage formé par l'épandeur.

Par ailleurs, l'augmentation de l'emploi de pyréthriinoïdes dans les étables fait normalement suite aux difficultés rencontrées avec les composés organo-phosphorés. Tout traitement est toujours préconisé en l'absence des animaux dans les locaux de stabulation.

2.2. *Thérapeutique vétérinaire*

A l'heure actuelle, il existe relativement peu de spécialités anti-parasitaires à base de pyréthriinoïdes (seuls ou associés à d'autres insecticides), tout au moins pour les animaux de rente (tabl. II).

III. MODE D'ACTION. METABOLISME

Les pyréthriinoïdes agissent par contact. Leur grande liposolubilité permet leur passage à travers la membrane de l'insecte et leur action sur le système nerveux. En effet, le traitement insecticide est immédiatement suivi au niveau de l'insecte par une période d'excitation puis d'une paralysie générale plus ou moins importante. L'effet de choc ou « knock down » est très caractéristique du traitement insecticide aux pyréthriinoïdes.

Tableau I

Pyréthrinoïdes de synthèse. Traitements phytosanitaires (1984)

	Traitement parties aériennes	Sols	Semences	Denrées entreposées	Locaux de stockage	Bâtiments d'élevage	Toxicité poisson-abeille tableau
Bioalléthrine	—	—	—	—	—	logements, local nourriture <i>en association</i>	tox.
Bioresméthrine	Contre aleurodes. Traitement des serres et abris. LP formulation : 6 g/hl.	—	—	charançons LP 0,006 L/q (+ pipéronyl butoxyde)	—	pulvérisation spatiale ↓ 0,00033 L/m ³	tox.
Perméthrine	Contre pyrale maïs, vigne. Parasites arbres fruitiers, céréales. LP 60 à 75 g/ha - TA	vers gris LP 50 g/ha	—	—	denrées origine animale PM 0 g/m ²	logement, transport PM 0,25 g/m ²	tox. poisson
Cyperméthrine	Contre pyrale maïs, vigne tordeuse de la grappe. Parasites arbres fruitiers, Céréales, colza. Résidus : 0,5 (raisin). LP 20 à 50 g/ha - TA	vers gris LP 30 g/ha	—	—	—	logement des animaux LP 0,1 g/m ²	tox. poisson tab. C
Fenvalérate	Contre pyrale maïs, vigne tordeuse de la grappe. Parasites arbres fruitiers, céréales, colza. Résidus : 0,5 (pêche). LP 25 à 150 g/ha - TA	—	—	—	—	—	tox. poisson tabl. C
Deltaméthrine	Contre pyrale maïs, vigne tordeuse de la grappe. Parasites arbres fruitiers, céréales, colza. Résidus : 0,1. LP 5 g à 12,5 g/h.	vers gris LP 7,5 g/ha	—	—	—	logement, transport des animaux LP + PM 0,0075 g/m ²	tox. poisson tabl. C
Fenpropathrine	Contre acariens de la vigne, du pommier. LP 75 à 200 g/h - TA	—	—	—	—	—	tox. poisson tabl. C

LP = Liquide pour pulvérisation.
PM = Peudre mouillable.
TA = Temps d'attente.

Résidus en ppm (mg/kg)

ACTA

TABLEAU II

Pyréthrinoïdes de synthèse. Thérapeutique vétérinaire

	Spécialité	Fabricant	Formulation	Indications	Espèces	Temps d'attente (viande et lait)
Perméthrine cis-trans 25/75	Atroban otoplaque	Wellcome	boucle 950 mg/9,5 g	mouches et insectes piqueurs	bovins	nul
	Stomoxine solution	Wellcome	concentré émulsionnable 20 % applications locales - bains	poux	bovins	nul
Cyperméthrine	Flectron à la cyperméthrine otoplaque	Vétoquinol	boucle 1,067 g/11 g	mouches et insectes piqueurs	bovins	nul
	Flectron gifavet otoplaque	Virbac	boucle 1,076 g/11 g	poux	bovins	nul
Fenvalérate	Acadrex 20 solution	Arkovet	concentré émulsionnable 6 % applications locales - bains	gales sarcoptiques pooroptiques chorioptiques	bovins ovins équins porcins	nul

Par ailleurs, il faut se souvenir que tous les pyréthriinoïdes actifs connus sont des esters et que leur désactivation passe par la cassure de cette fonction ester qui correspond, en fait, au processus normal de dégradation. Ajoutons que cette sensibilité aux systèmes enzymatiques, indépendante de la photostabilité, conduit par exemple à une disparition rapide des résidus chez l'animal traité, que ce soit dans la viande ou dans le lait.

Enfin, il ne semble pas y avoir de problèmes de résistance. Les différents tests menés au laboratoire montrent des problèmes de résistances inférieurs à ceux obtenus avec les insecticides traditionnels.

IV. ASPECT TOXICOLOGIQUE

Il convient de considérer d'une part la toxicité de ces nouveaux composés liée à leur utilisation directe par le manipulateur ou à travers la présence de résidus éventuels dans les denrées alimentaires. Il est intéressant d'autre part, d'évoquer les problèmes relatifs à la toxicité dans l'environnement ; nous verrons que ce sont les plus importants.

4.1. Toxicité pour l'homme ou l'animal

Chez le rat ou la souris, la toxicité aiguë des pyréthriinoïdes est peu élevée pour l'ensemble des composés, à l'exception de la deltaméthrine.

Quelle que soit l'espèce, les symptômes observés sont sensiblement les mêmes pour les différentes voies d'administration : incoordination motrice, salivation, difficultés respiratoires ou cardiaques.

Le coefficient de sécurité, c'est-à-dire le rapport de la dose toxique pour les insectes à la dose toxique pour les mammifères est considérablement plus élevé que celui des autres insecticides. Il est ainsi intéressant de comparer les doses toxiques chez les mammifères d'une part, les insectes d'autre part, d'un certain nombre de composés et de voir la place favorable prise par les pyréthriinoïdes et les pyréthrines naturelles (tab. III).

Il faut noter que ces coefficients favorables sont dus essentiellement au degré élevé de toxicité pour l'insecte qui autorise la mise en œuvre, comme on l'a vu, de doses très réduites et la préparation de formulations à basse concentration.

En ce qui concerne les résidus, les études de toxicité à long terme ont été réalisées pour la plupart des composés. Une évaluation précise de la toxicité de la perméthrine, de la cyperméthrine, du fenvalerate, de la deltaméthrine, a été établie par la réunion conjointe

TABLEAU III

Doses toxiques (insecticides et autres composés) sur les mammifères et sur les insectes

Mammifères	Doses toxiques (en mg/kg)	Insectes
	10 000	
Bioresméthrine Malathion (Méthyl)pyrimiphos Perméthrine		
	1 000	
Carbaryl Roténone Fenvalérate, Pyréthrine I Diméthoate Diazinon, DDT		Nicotine
	100	
Deltaméthrine Nicotine Dieldrine Dinitroorthocrésol Strychnine		Carbaryl Malathion
	10	
Cyanure		DDT, Aldicarb Dinitroorthocrésol
Parathion		Diazinon, Roténone (Méthyl) pyrimiphos
Aldicarb	1	Parathion Perméthrine Diméthoate Dieldrine Fenvalérate Pyréthrine I Bioresméthrine
Curare		
Fluoroacétate de sodium Diméthylmercure		
	0,1 0,01	
Térodotoxine Sarin, Tabun, Soman... " " "		Deltaméthrine
Toxine botulique	0,00002	

Chem. Ind., 1979

des experts F.A.O.-O.M.S. et publiée dans les monographies correspondantes entre 1979 et 1982 [9, 10, 11, 12].

Les résultats obtenus sont dans l'ensemble, satisfaisants et il a été possible aux experts de proposer des doses journalières acceptables (D.J.A.) et des limites maximales de résidus (L.M.R.) (tab. IV).

Ajoutons que la recherche des résidus de pyréthriinoïdes s'effectue habituellement par chromatographie en phase gazeuse (avec détecteur à capture d'électrons) c'est-à-dire dans des conditions voisines de celles utilisées pour l'analyse des pesticides organo-chlorés [2, 3].

4.2. Toxicité pour l'environnement

L'efficacité importante des pyréthriinoïdes photostables et l'étendue de leur spectre d'action ont fait naître de sérieuses craintes quant à l'impact que pourrait avoir l'emploi généralisé de ces molécules sur les équilibres biologiques au niveau des cultures, du sol, du milieu aquatique, etc.

En ce qui concerne les sols, il semble bien que ces composés se fixent assez facilement dans le milieu et que les risques de « lessivage » soient très limités. Il n'y a donc pas, ou peu, de problème de risque de contamination des nappes mais par contre une possibilité d'altération des eaux de surface, sur terrain en pente notamment par exemple, par entraînement après une forte pluie [14].

Il semble, par ailleurs, que la dégradation soit essentiellement de nature microbiologique, plus rapide en condition aérobie [5]. Ajoutons que la fixation de ces molécules sur les colloïdes atténue fortement le degré de leur toxicité, notamment dans les eaux de surface. Cette propriété intervient évidemment au niveau de l'évaluation du risque pour la faune aquatique qui peut se trouver, dans certaines conditions, très exposée.

Pour ce qui est des vertébrés terrestres, il existe curieusement peu de données exploitables. Certaines observations laissent croire à une sensibilité particulière des reptiles mais aucune dose létale n'a encore été définie.

Les données sont plus abondantes pour les oiseaux. Il est observé une résistance élevée des perdrix et des canards, la DL 50 par exemple dépassant 1 g/kg. Il existe par contre peu d'informations toxicologiques pour les autres gibiers, les données disponibles étant souvent contradictoires.

Par ailleurs, étant donné la toxicité bien connue des pyréthrines naturelles pour le poisson, il était normal de s'attendre à être confronté à de sérieux problèmes avec toute la faune aquatique.

Les informations, très nombreuses, confirment en effet la haute toxicité des pyréthriinoïdes pour toutes les espèces de poissons et notamment des Salmonidés.

Nettement plus toxiques que les composés organo-phosphorés, ou les carbamates, les pyréthriinoïdes possèdent des concentrations létales 50 pour une exposition de 96 h (CL 50 96 h) de l'ordre de la p.p.b., c'est-à-dire du microgramme par litre d'eau ($\mu\text{g}/\text{l}$).

Le problème est d'ailleurs plus complexe en pratique, car des différences de sensibilité peuvent intervenir. Pour la deltaméthrine par exemple, les œufs de truite résistent à des concentrations de 25 ppm (mg/l) alors que le CL 50 48 h pour des truitelles de 6 cm ne dépasse pas 5 ppb ($\mu\text{g/l}$). Notons aussi que le temps de contact entre le poisson et l'eau polluée est en général assez bref. Tous ces facteurs ajoutés aux phénomènes d'adsorption et de dégradation, confèrent en fait une relative immunité au poisson dans le milieu ambiant.

Le pronostic est moins favorable pour les crustacés également très sensibles en essais de laboratoires mais aussi, et contrairement aux poissons, dans le milieu ambiant [15].

Il ne faut pas oublier enfin les problèmes qui se posent avec l'entomofaune non-cible (abeilles, entomophages, etc.). Tous les pyréthri-noïdes sont très toxiques pour les abeilles, les doses léthales s'exprimant en dixièmes ou même en centièmes de microgramme par abeille.

Des mortalités élevées ont été constatées sur abeilles maintenues sur des cultures traitées, confirmant ainsi les données précédentes. Cependant, lors d'essais entrepris avec la deltaméthrine par exemple, en conditions plus proches de la réalité (sous cage ou sous tunnel), le risque semble plus réduit, les doses de 7,5 à 15 g/ha, léthales en « contact forcé » n'entraînent pas de mortalité notablement différente du témoin non traité. Il existe, par ailleurs, un effet répulsif immédiat des applications de pyréthri-noïdes sur les abeilles qui limite aussi le risque de mortalité.

Toutes ces considérations ont joué pour la deltaméthrine par exemple qui est autorisée depuis 1984 pour le traitement du colza en pleine floraison. Les enquêtes réalisées ou les informations recueillies auprès des Directions des Services Vétérinaires et des Syndicats d'agriculteurs sont rassurantes dans leur ensemble. Hormis quelques cas accidentels toujours inévitables, il faut reconnaître que durant les dernières campagnes de traitements des colzas et des céréales, les pyréthri-noïdes ont été largement employés dans toute la France sans causer de problèmes importants. Il n'en demeure pas moins que la prudence doit être de règle en ce domaine, les facteurs intervenant dans l'évaluation du risque n'étant pas tous connus.

CONCLUSION

Les pyréthri-noïdes de synthèse peuvent être considérés comme une nouvelle génération de pesticides qui devraient progressivement se substituer, dans les années qui viennent, aux composés organo-chlorés pratiquement retirés du marché et aux insecticides organo-phosphorés.

Cette famille chimique comprend un ensemble de composés insecticides (ou acaricides) de contact très actifs, non volatils, stables sur supports inertes, mais susceptibles d'être entièrement dégradés par certains mécanismes de métabolisation comme c'est le cas, par exemple, chez les mammifères et les micro-organismes du sol.

De plus, les pyréthrinoïdes présentent un bilan toxicologique très favorable en ce qui concerne les animaux et l'homme. Par ailleurs, l'emploi de quantités peu élevées sont compatibles, dans la plupart des cas, avec les limites maximales de résidus déjà fixées par les instances de la F.A.O./O.M.S.

Enfin, en raison du développement important de l'emploi de ces composés, en phytosanitaire sauf le traitement des sols, en médecine vétérinaire, pour l'usage domestique, industriel, les produits stockés, la lutte antivectorielle, etc., il apparaît nécessaire de redoubler de vigilance en ce qui concerne l'environnement.

Tous les pyréthrinoïdes sont en effet très toxiques pour les poissons et les insectes utiles. De nombreuses inconnues subsistent encore sur certains effets toxiques dans le milieu ambiant et il est impératif, à ce niveau, de suivre scrupuleusement les précautions d'emploi.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ACTA. — Index phytosanitaire, 1984, 20^e édition. Association de coordination technique agricole, 149, rue de Bercy - 75595 Paris cedex 12.
- [2] BOLYGO (E.), ZAKAR (F.). — Gas liquid chromatographic screening method for six synthetic pyrethroid insecticides. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1983, 66, 4, 1013-1017.
- [3] BRAUN (Heinz E.), STANEK (Jana). — Application of the AO AC multiresidu method to determination of synthetic pyrethroid residues in celery and animal products. *J. Assoc. Off. Anal. Chem.*, 1982, 65, 3, 685-689.
- [4] CASIDA (J.E.), UEDA (K.), GAUGHAN (L.C.), JAO (L.T.), SODERLUND (D.M.). — Structure-biodegradability relationships in pyrethroid insecticides. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, 1975-76, 16, 3, 491-500.
- [5] CHAPMAN (R.A.), TU (C.M.), HARRIS (C.R.), COLE (C.). — Persistence of five pyrethroid insecticides in sterile and natural, mineral and organic soil. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, 1981, 26, 513-519.
- [6] DELTAMÉTHRINE. — Monographie. Roussel-Uclaf, 1982, ISBN 2-904125-00-0, 412 p.
- [7] ELLIOTT (M.), FARNHAM (A.W.), JANES (N.F.), NEEDHAM (P.H.), PEARSON (B.C.). — 5-benzyl-3-furylmethyl chrysanthemate : a new potent insecticide. *Nature*, 1967, 213, 493-494.
- [8] ELLIOTT (M.), FARNHAM (A.W.), JANES (N.F.), NEEDHAM (P.H.), PULMAN (D.A.), STEVENSON (J.H.). — A photostable pyrethroid. *Nature*, 1973, 246, 169-170.
- [9] F.A.O./O.M.S. — Etude F.A.O. Production et protection des végétaux. Monographie : résidus de pesticides dans les produits alimentaires, 1979, n° 20 sup.

- [10] F.A.O./O.M.S. — Etude F.A.O. Production et protection des végétaux. Monographie : résidus de pesticides dans les produits alimentaires, 1981, n° 26 sup.
- [11] F.A.O./O.M.S. — Etude F.A.O. Production et protection des végétaux. Monographie : résidus de pesticides dans les produits alimentaires, 1981, n° 42.
- [12] F.A.O./O.M.S. — Etude F.A.O. Production et protection des végétaux. Monographie : résidus de pesticides dans les produits alimentaires, 1982, n° 49.
- [13] HASCOET (M.), CAVELIER (M.). — Les pyréthriinoïdes de synthèse. Comptes rendus des séances de l'Académie d'Agriculture de France, 1978, 64, 1371-1398.
- [14] KAUFMAN (D.D.), RUSSELL (B.A.), HELLING (C.S.), KAYSER (A.J.). — Movement of cypermethrin, decamethrin, permethrin and their degradation products in soil. *J. Agric. Food Chem.*, 1981, 29, 239-245.
- [15] Mc LEESE (D.W.), METCALFE (C.D.), ZITKO (V.). — Lethality of permethrin, cypermethrin and fenvalerate to salmon, lobster and shrimp. *Arch. Environm. Contam. Toxicol.*, 1980, 25, 950-955.
- [16] MILHAUD (G.), ENRIQUEZ (Brigitte), EL BAHRI (L.). — Intérêt des pyréthrinés et des pyréthriinoïdes de synthèse en médecine vétérinaire. *Rec. Méd. Vét.*, 1982, 158, 4, 397-405.
- [17] OHNO (N.), FUJIMOTO (K.), OKUNO (Y.), MISUTANI (T.), HIRANO (M.), ITAYA (N.), HONDA (T.), YOSHIOKA. — 2-arylakanoates, a new group of synthetic pyrethroid esters not containing cyclopropane carboxylates. *Pest. Sci.*, 1976, 7, 241-246.
- [18] SCHECHTER (M.S.), GREEN (N.), LA FORGE (F.B.). — Constituents of pyrethrum flowers XXIII. Cinerolone and the synthesis of related cyclopenten olones. *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 3165-3173.
- [19] STAUDINGER (H.), RUZICKA (L.). — Insektentötende stoffe. *Helv. Chim. Acta.*, 1924, I-VI, VIII-X, 7, 177-259, 377-390, 406-458.
- [20] YAMAMOTO (I.), KIMMEL (E.C.), CASIDA (J.E.). — Oxidative metabolism of pyrethroids in house flies. *J. Agric. Food Chem.*, 1969, 17, 1227-1236.
-