

M. PANSU *, M.N. AL SALTI **, H. AUBERT *, J. GRY, *Phytiatrie-Phyto-pharmacie*, 30, 203-214, 1981.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ACTIVITÉ SYSTÉMIQUE DU CARBOFURAN AU MOYEN DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

par M. PANSU *, M.N. AL SALTI **, H. AUBERT * et J. GRY *

RÉSUMÉ

L'efficacité insecticide des carbamates systémiques tel le carbofuran, varie beaucoup avec le type de sol où ils sont employés.

Ainsi, nous avons constaté que pour obtenir une mortalité de 50 % dans des larves de *Sesamia calamistis* Hampson, foreuses de tiges de maïs, il est nécessaire d'appliquer 3,7 fois plus de matière active aux cultures pratiquées sur sol argileux et humifère que sur celles pratiquées sur solution nutritive.

Pour mieux comprendre ce phénomène, nous avons adapté une méthode de détermination des résidus permettant de contrôler l'évolution du produit dans le maïs et les substrats de culture.

La méthode d'analyse par chromatographie en phase gazeuse utilisée permet de doser la totalité des N méthyl carbamates présents dans un substrat avec séparation des formes glycosidiques. Avec une concentration des extraits, elle peut être étendue à des mesures de résidus après traitement aux champs.

L'accumulation du produit est plus importante dans le maïs cultivé sur solution nutritive que dans celui cultivé sur sol humifère.

La dégradation du carbofuran dans le maïs cultivé sur sol commence à se manifester deux semaines après le traitement, après apparition des formes glycosidiques. Le résidu devient inférieur à 2 % de la quantité maximum sept semaines après le traitement. A ce moment, 90 % environ de ce résidu se trouvent dans les feuilles de la plante.

La dégradation dans les deux substrats de culture est analogue du premier au sixième jour du traitement ; elle se poursuit dans la solution nutritive alors que dans le sol elle se stabilise à 50 % environ de la quantité initiale durant un mois, après quoi elle décroît brusquement. Des considérations sur une meilleure utilisation insecticide sélective du carbofuran sont déduites de ces résultats.

INTRODUCTION

Les insecticides systémiques tels les carbamates et, en particulier, le carbofuran, sont utilisés en traitement du sol dans la raie de semis où ils sont accessibles aux systèmes racinaires des plantes à protéger. Une telle utilisation permet de minimiser les effets sur les insectes utiles et d'apporter une protection efficace avec des doses de produit

28 NOV. 1983

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N° : 3946 ex 1

Cote : B

réduites jusqu'à dix fois par rapport à celles utilisées en traitement généralisé (Pfrimmer, 1968 ; Bonnemaïson, 1970 ; Villeroy et Pourchasse, 1975).

Le carbofuran s'est avéré très efficace contre les ravageurs du riz et du maïs (Cohick, 1975 ; Iwaya et Kollmer, 1975).

L'activité du carbofuran est cependant très variable selon le type de sol et sa teneur en argile et matière organique (Bhirud et Pitre, 1972 ; Harris, 1973 ; Abdelatif et al., 1967).

Jamet et Piedallu (1975) ont montré qu'il existe une corrélation positive entre la quantité de carbofuran adsorbée par les sols et leur teneur en matière organique.

L'adsorption est réversible et le produit est susceptible d'être libéré dans la phase liquide du sol, ce qui est très utile dans le cas du traitement du sol des rizières avant la mise en eau (Bowling, 1970).

Le présent travail fait suite à une étude comparative de l'efficacité insecticide sur *Sesamia calamistis* Hampson (dernier stade larvaire) en sol argileux et humifère et dans une solution nutritive de Hoagland et Arnon (pH 4,9). L'obtention d'une mortalité de 50 % chez ces larves nécessite l'application de 3,7 fois plus de matière active dans le sol que dans la solution nutritive (Fig. 1) (Al Salti, 1980), ce qui démontre une assez considérable adsorption du produit dans le sol.

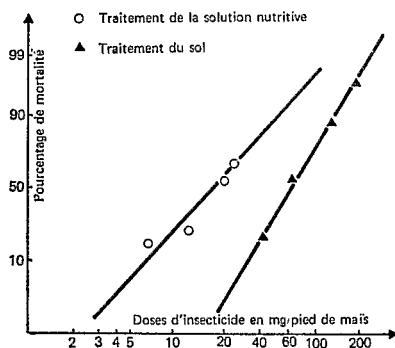


FIGURE 1

Spectre de sensibilité des larves de *S. calamistis* Hampson, en début de dernier stade larvaire, avec 30 individus par dose et deux modalités de traitement. Tests effectués en traitement du sol et de la solution nutritive par le carbofuran sous forme de granulés à 5 % de matière active. (probit des mortalités/log. des doses).

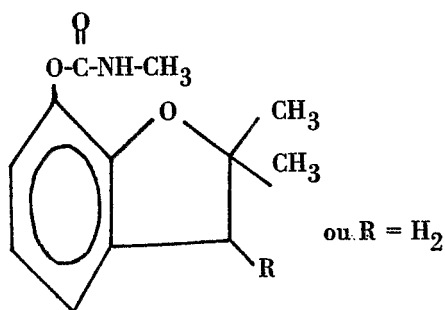
Nous avons donc jugé utile de déterminer les vitesses d'absorption et la rémanence du carbofuran dans le maïs, pour chacun de ces deux substrats, ainsi que la rémanence du produit dans le sol et la solution nutritive.

Cette étude nécessitait le choix et l'adaptation d'une méthode de dosage économique et pratique des résidus de carbofuran.

1 - DOSAGE DU CARBOFURAN

1.1. LE CARBOFURAN ET LES MÉTHODES DE DÉTERMINATION DE SES RÉSIDUS

L'un des carbamates les plus utilisés est le carbofuran de formule développée.



Les composés présents dans les résidus après traitements sont les suivants :

- I - carbofuran (R=H₂)
- II - 3 céto-carbofuran (R=O)
- III - 3 hydroxycarbofuran (R=OH)
- IV - 3 hydroxycarbofuran-glycosides (R=O-glycoside)

Les composés I, II et III sont extractibles par les solvants organiques. Après extraction, on peut donc doser les composés I, II et III et plus difficilement les composés du type IV de structures chimiques mal connues (Cardona et Dorough, 1973).

Trois types de méthodes chromatographiques permettent de mesurer la quantité de résidus après traitement aux champs :

— séparation des différentes fractions par chromatographie couche mince (Hascoet, 1972 ; Bruce, 1972).

— chromatographie en phase gazeuse des dérivés éthers formés avec le 1 fluoro, 2,4 dinitrobenzène (Holden, 1973 ; Aquino et Pathak, 1976).

— chromatographie en phase gazeuse du O méthyl N méthyl carbamate après transestérification des extraits (Cook et al., 1969 ; Moye, 1971 ; Möllhoff, 1975).

Nous nous sommes orientés vers cette dernière méthode qui, d'emploi plus rapide, s'avérerait satisfaisante pour le présent travail.

Cette technique est parfaite pour doser la totalité des N méthyl carbamates présents dans un substrat et permet de déterminer la fraction I + II + III d'une part, et la fraction glycosides d'autre part.

Nous avons simplifié la méthode d'extraction/purification de Möllhoff en l'adaptant à nos substrats et en utilisant des volumes de solvant beaucoup plus faibles.

La méthode d'échantillonnage des sols choisie permet de corriger la grande hétérogénéité due au mode d'application du carbofuran.

La nouvelle colonne utilisée donne une limite de détection dix fois inférieure à celle de Möllhoff, ainsi qu'une très bonne reproductibilité.

1.2. MÉTHODES D'EXTRACTION ET PURIFICATION UTILISÉES

Les dosages ont été appliqués à trois types de substrat : une solution aqueuse nutritive, un sol, un substrat végétal (maïs).

1.2.1. Substrat végétal

Les pieds de maïs traités subissent deux broyages fins successifs à raison de 10 g de plante pour 40 ml de méthanol dans un broyeur de type Sorvall. Après filtration et rinçage sur Büchner, les extraits sont évaporés sous vide à l'évaporateur rotatif jusqu'à un volume de phase aqueuse d'environ 7 ml. Cette phase est alors extraite trois fois avec 20, 20 et 10 ml de chloroforme. La suite des opérations est indiquée dans le tableau I.

TABLEAU I

Schéma de purification dans les fractions végétales

Fraction chloroformique I + II + III.	Fraction aqueuse IV.
Transfert dans ballon rôdé et évaporation à sec sous vide à l'évaporateur rotatif.	Transfert dans fioles cylindroconiques à vis de 25 ml. Ajustage à 7,5 ml avec de l'eau distillée et ajout de 2,5 ml HCl N.
Reprise dans 10 ml de méthanol + 10 ml HCl N/10. Refroidissement 15 mn.	Saponification à reflux sous réfrigérant droit. Ajout de 10 ml d'eau distillée par le sommet du réfrigérant et refroidissement 15 mn.
Filtration des matières végétales. Lavage du filtre avec trois fois 20 ml du mélange v/v HCl 0,1 N et eau.	Extraction par 3 fois 10 ml de chloroforme et transfert dans un ballon rôdé de 100 ml par filtration à travers du sulfate de sodium anhydre.
Extraction par 3 fois 25 ml de chloroforme et transfert de l'extrait dans un ballon de 125 ml par filtration à travers du sulfate de sodium anhydre.	
Evaporation à sec des extraits à l'évaporateur rotatif et élimination complète du chloroforme par deux évaporations à sec après ajouts de méthanol.	
Reprise par 10 ml exactement de méthanol dans des tubes gradués coniques à vis. Stockage à -20° avant injection.	

Le rendement d'extraction trouvé est de 89 %.

1.2.2. *Solution nutritive*

Les granulés de curater¹ sont séparés. La solution nutritive est extraite en ampoules à décanter d'un litre successivement avec 50, 30 et 20 ml de chloroforme. Les granulés sont rincés par le chloroforme d'extraction. La solution chloroformique est séchée par sulfate de sodium anhydre et évaporée à sec à l'évaporateur rotatif. Après élimination complète du chloroforme par plusieurs reprises et évaporations dans du méthanol, les extraits sont ajustés à 10 ml avec du méthanol et stockés à — 20 °C avant injection.

Le rendement d'extraction trouvé est de 92 %.

1.2.3. *Sol*

Après pesée, le sol est lyophilisé 2 à 3 jours dans un lyophilisateur F.L.S. 3. La température du début de lyophilisation est de — 40 °C puis elle augmente progressivement jusqu'à la température ambiante. Les échantillons sont ensuite pesés, et passés au tamis de 2 mm. Des sous échantillons de 10 g sont alors obtenus au répartiteur.

Les sous-échantillons sont agités 6 heures à l'agitateur « va-et-vient » avec 50 ml de méthanol et 50 ml d'eau ; on ajoute 100 µl de HCl N puis le mélange est filtré sous vide. Après rinçage les filtrats sont extraits trois fois avec 30, 20 et 20 ml de chloroforme et la suite des opérations est analogue aux précédentes.

Le rendement moyen d'extraction est de 72 % avec une variation de 10 % entre sous-échantillons.

1.3. DOSAGE CHROMATOGRAPHIQUE

Nous avons essayé les techniques de Möllhoff et de Moye au laboratoire, puis nous avons cherché à les améliorer car la symétrie des pics obtenus et la résolution par rapport au solvant n'étaient pas satisfaisantes et limitaient la détection des faibles traces.

Comme Moye, nous nous sommes orientés vers une séparation par chromatographie gaz-solide mais en utilisant un polymère non testé par lui : chromosorb 101. L'injection est effectuée dans un nouveau support de chromatographie à faible rétention constitué de billes de silice poreuses : Volaspher A₂ (Merck).

(1) Dénomination commerciale du carbofuran utilisé.

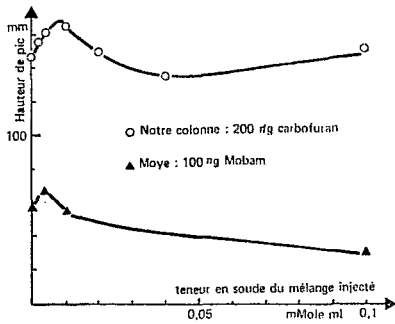


FIGURE 2

Effet de la teneur en soude sur la sensibilité du dosage chromatographique

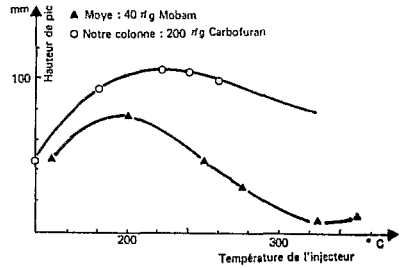


FIGURE 3

Effet de la température de l'injecteur sur la sensibilité du dosage chromatographique

Les figures 2 et 3 représentent l'optimisation de la hauteur du pic avec la teneur en soude du mélange d'injection et la température de l'injecteur, comparées aux valeurs de Moye.

Les conditions chromatographiques sont donc les suivantes :

Appareil : Girdel 300, détecteur thermoïonique

Colonne : Pyrex 1,4 m × 2 mm remplie de 1,3 m Chromosorb 101 (80-100 mesh) + 10 cm Volaspher A₂ (80-100 mesh).

Températures : détecteur : 225 °C - four de colonne : 180 °C - injecteur : 220 °C.

Gaz vecteur : azote débit 30 ml/mm

Mélange injecté : 2 µl du mélange (950 µl de l'extrait + 50 µl de soude méthanolique à 0,2 N), préparé juste avant injection.

La variabilité de la hauteur de pic pour des séries de vingt injections de même teneur n'excède pas 8 à 9 %. Le temps d'analyse dans les conditions données est de 3 mn. Le pic obtenu est très étroit, symétrique et bien séparé du solvant. La hauteur de pic est parfaitement linéaire en fonction de la concentration dans le très large domaine étudié, de 0,5 µg/ml à 100 µg/ml (coefficient de corrélation = 0,99).

Tout ceci indique d'une part, qu'il n'y a pas d'adsorption irréversible du O méthyl N méthyl carbamate sur la colonne ni sur le support catalytique de la transméthylation et, d'autre part que celle-ci semble rapide et complète dans les conditions de l'expérience.

La limite de détection dépend donc uniquement de la sensibilité du détecteur thermoïonique au O méthyl N méthyl carbamate. On détecte des teneurs de 0,5 µg/ml dans les extraits. Des essais à blanc nous ont montré qu'il est aisément possible de travailler avec des facteurs de concentration de l'ordre de 50. La linéarité obtenue permet

de travailler en étalonnage externe par comparaison avec un seul étalon.

D'autre part, le support catalytique Volaspher A₂ est employé sans aucune imprégnation, ce qui explique peut-être que nous n'observons pas de diminution du rendement de transméthylation du fait de la passivation par les extraits injectés signalée par Moye.

2. ABSORPTION ET REMANENCE DU CARBOFURAN

2.1. CONDITIONS DE CULTURE

Les essais sont effectués dans une salle climatisée à 27 °C ± 2 °C et 45 à 50 % d'humidité relative, avec un éclairage artificiel comportant 12 heures de jour à 1600 lux et 12 heures d'obscurité.

Les plants de maïs utilisés sont cultivés en pots de matière plastique contenant un mélange d'environ 250 g de sol sec préparé spécialement pour les cultures de céréales en serre. Ce mélange est composé de six volumes de tourbe T.K.S. 2, six volumes de terreau et trois volumes de terre franche sableuse. La composition est résumée dans le *tableau II*.

TABLEAU II

*Composition du sol utilisé pour les cultures
Analyses effectuées au Laboratoire de Chimie des Sols de
l'ORSTOM*

Granulométrie (en % sol sec)					CaCO ₃ %			
Argile 0 à 2 μ	Limon fin 2 à 20 μ	Limon grossier 20 à 50 μ	Sable fin 50 à 200 μ	Sable grossier 0,2 à 2 mm				
9,5	10,5	6,6	21,5	22,6	4,9			
Matières organiques (% sol sec)								
Totales	Azote total	C/N	ε acides fulviques	ε acides humiques	Fraction insoluble humine	Matière organique légère	ε Matières humifiées	
18,3	0,656	16,2	1,14	3,30	5,85	0,21	9,36	
pH	Éléments échangeables (méq/100 g de sol sec)							
eau	KCl	Capacité d'échange		Taux de saturation en bases	Ca ⁺⁺	Mg ⁺⁺	K ⁺	Na ⁺
7,9	7,1	41		99 %	33	5,25	1,98	0,53

Les pieds de maïs cultivés en solution nutritive sont obtenus à partir de pieds cultivés dans le même sol et transférés deux jours avant traitement dans des fioles contenant environ 500 ml de solution nutritive Hoagland et Arnon dont la composition est indiquée *tableau III*.

TABLEAU III
Composition de la Solution nutritive

Constituant	Solutions mères g/l	Doses pour un litre	Teneur finale solution nutritive
Ca (NO ₃) ₂	24,6	20 ml	0,49 g/l
KNO ₃	10	20 ml	0,20 g/l
KH ₂ PO ₄	11,3	20 ml	0,23 g/l
MgSO ₄	24,5	20 ml	0,49 g/l
Microéléments	{ 7,56 g/300 ml Na ₂ EDTA 10,11 g/300 ml FeSO ₄ , 7 H ₂ O 400 ml H ₂ O	1 ml	

L'aération des solutions nutritives pendant la culture est assurée par de petites pompes électriques, avec un débit de 5 ml/mn.

Les traitements ont été effectués sur des pieds de maïs, au stade quatre feuilles.

Une seule dose de carbofuran a été appliquée, en localisation près du système racinaire, correspondant à 6 kg de matière active par hectare, soit 133,3 mg par pied. Rappelons que dans nos conditions, en traitement du sol, cette dose a provoqué 86,7 % de mortalité chez les larves de *Sesamia calamistis*.

2.2. COMPARAISON DES VITESSES D'ACCUMULATION DU CARBOFURAN DANS LE MAÏS SUR DEUX SUBSTRATS

La figure 4 représente les quantités de carbofuran détectées par g de maïs cultivé soit dans le sol soit dans la solution nutritive.

La vitesse d'accumulation est bien plus rapide dans le cas de la solution nutritive. Il semble donc que les colloïdes du sol, en fixant le carbofuran, ralentissent son absorption par le maïs. La quantité maximale détectée dans le maïs cultivé sur solution nutritive est de 159 µg/g, alors que pour celui cultivé dans le sol elle est de 48 µg/g. Ces quantités sont trouvées dès le huitième jour après traitement dans le premier cas et le treizième jour après traitement dans le second cas.

Le sol très organique exige des doses plus élevées de carbofuran pour lutter contre les chenilles endophytes foreuses de tige de maïs.

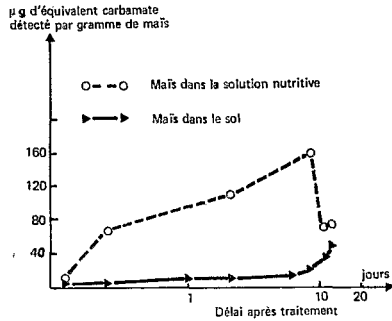


FIGURE 4

Absorption du carbofuran par le maïs dans deux milieux différents, un sol riche en matière organique d'une part, une solution nutritive d'autre part

2.3. RÉMANENCE DU CARBOFURAN DANS LE MAÏS

L'évolution des quantités d'équivalents carbamate a été suivie dans le maïs cultivé sur le sol organique pour les fractions I + II + III et la fraction IV (figure 5).

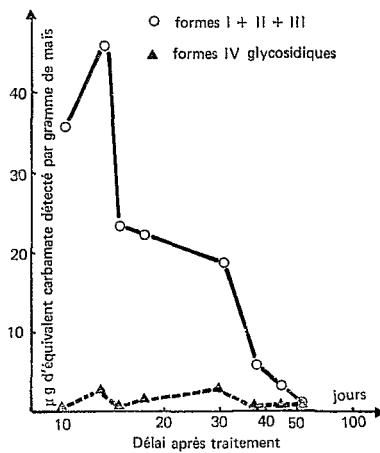


FIGURE 5

Evolution des formes I + II + III et formes IV glycosidiques dans les extraits de maïs sur le sol traité

Les formes glycosidiques ne commencent à être détectées qu'à partir du dixième jour après traitement. La quantité d'équivalents carbamate commence à décroître le treizième jour après traitement. La formation de certaines formes glycosidiques semble donc être l'une des premières étapes du processus de dégradation du carbofuran. La dégradation est assez rapide. Le 52^e jour après traitement, la quantité retrouvée est de 0,8 µg/g. Cette dose est alors insuffisante pour protéger le maïs des pucerons. Toutefois 42 jours après traitement, les maïs sont encore bien protégés des pucerons ; à ce moment, nous avons fait une analyse de la répartition du produit dans la plante. Pour une dose globale de 2,6 µg/g on trouve 2,4 µg/g dans les feuilles, 0,09 µg/g dans la tige et 0,12 µg/g dans les racines. A sensibilité égale entre espèces, en fin de traitement, la protection sera donc meilleure contre les ravageurs, piqueurs et broyeurs de feuilles que contre les foreurs de tiges comme *Sesamia calamistis* Hampson.

2.4. DÉGRADATION DU CARBOFURAN DANS LE SOL ET LA SOLUTION NUTRITIVE

La dégradation du carbofuran a été étudiée dans les deux substrats utilisés pour les cultures. Les quantités retrouvées dans le sol et la solution nutritive sont élevées comparativement à celles absorbées par les pieds de maïs. Elles sont représentées par les courbes de la figure 6.

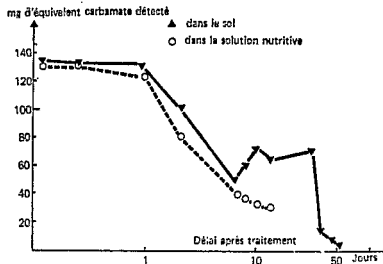


FIGURE 6

Dégradation du carbofuran dans le sol et la solution nutritive

Ces courbes montrent que la dégradation commence à apparaître dès le premier jour du traitement, dans chaque substrat.

Elle se poursuit jusqu'à six jours après traitement. On retrouve alors 40 % de la quantité initiale dans la solution nutritive et dès le treizième jour la quantité restante est inférieure au quart de la quantité initiale.

Dans le sol, par contre, du 6^e au 31^e jour, la quantité retrouvée reste stable à 50 % de la quantité initiale. Elle décroît assez brus-

quement par la suite et le 52^e jour après traitement il ne reste plus que 5 % de la quantité initiale.

La rémanence du carbofuran semble donc liée à la composition du sol et sans doute à son adsorption par le complexe argilo-humique.

Il serait intéressant de préciser le mécanisme de cette adsorption avec différents types de sols. On peut remarquer aussi qu'une notable quantité du produit n'a pas été absorbée par les plantes et ne serait donc d'aucune utilité si ce n'est contre les ravageurs de l'endogaïon, les nématodes par exemple.

BIBLIOGRAPHIE

- ABDELLATIF M.A., HERMANSON H.P., REYNODS H.T., 1967. — Effect of soil clay and organic matter content upon systemic efficacy of two carbamate insecticides. *J. Econ. Ent.*, 60, 1445-1450.
- AQUINO G.B., PATHAK M.O., 1976. — Enhanced absorption and persistence of carbofuran and chlordimeform in rice plant on root zone application under flooded conditions. *J. Econ. Ent.*, 69 (5), 686-690.
- AL SALTI M.N., 1980. — Etude de la reproduction et du développement de *Sesamia calamistis* Hampson (*Lepidoptera, Noctuidae*) et des modifications apportées par un traitement insecticide (carbofuran, diméthoate et décaméthrine). Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Paris VI, 217 p.
- BHIRUD K.M., PITRE H.N., 1972. — Influence of soil class and soil moisture on bioactivity of carbofuran disulfoton in corn in green-house tests: relationship to leafhopper vector control and corn stunt disease incidence. *J. Econ. Ent.*, 65, 324-329.
- BONNEMAISON L., 1970. — La protection des plantes cultivées contre les insectes et les acariens. *Phytoma*, 220, 19-37.
- BOWLING C.C., 1970. — Lateral movement, uptake and retention of carbofuran applied to flooded rice plants. *J. Econ. Ent.*, 63, 239-242.
- BRUCE W.N., 1972. — Separation and identification of carbofuran its metabolites and conjugates found in fish exposed to ring ¹⁴C Labeled carbofuran using ITLC silica gel strips. *J. Econ. Ent.*, 65, 1738-40.
- CARDONA R.J., DOROUGH H.W., 1973. — Syntheses of the B-D-glucosides of 4-and 5-hydroxy-1-naphthyl N-methyl-carbamate. *J. Agric. Fd. Chem.*, 21, 1065-1071.
- COHICK A.D., 1975. — Fields trials and experience with carbofuran on corn (maize) in the United States. *Pflanzenschutz-Nachrichten, Bayer*, vol. XXVIII, 80-91 (English edition).
- COOK R.F., STANOVICK R.P., CASSIL C.C., 1969. — Determination of carbofuran and its carbamate metabolite residues in corn using nitrogen specific gas chromatographic detector. *J. Agric. Fd. Chem.*, 17, 277-282.
- HARRIS C.R., 1973. — Laboratory evaluation of candidate materials as potential soil insecticides. *J. Econ. Ent.*, 66, 216-221.
- HASCOET M., 1972. — Rapport interne I.N.R.A.
- HOLDEN E.R., 1973. — Gas chromatographic determination of residues of methyl carbamate insecticides in crops as their 2,4-dinitrophenyl ether derivatives. *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, 56 (3), 713-717.
- IWAYA K., KOLLMER G., 1975. — Effectiveness of curater granular against rice pests. *Pflanzenschutz-Nachrichten, Bayer*, vol. XXVIII, 137-143 (English edition).
- JAMET P., PIEDALLU M.A., 1975. — Mouvement du carbofuran dans différents types de sols. Etude de l'adsorption et de la désorption du carbofuran. *Phytiatr. Phytopharmacie*, 24 (4), 279-295.
- MÖLLHOFF E., 1975. — Method for gas chromatographic determination of

- curater residues in plants soil samples, with consideration to metabolites. Pflanzenschutz-Nachrichten, Bayer, vol. XXVIII, 370-381 (English edition).
- MOYE H.A., 1971. — Reaction gas chromatographic analysis of pesticides. On column transesterification of N-methyl carbamates by methanol. *J. Agr. Food Chem.*, 19 (3), 452-455.
- PFRIMMER T.R., 1968. — Field tests with in-furrow and seed treatments of systemic insecticides on cotton at Stoneville, Mississippi. *J. Econ. Ent.*, 61, 1607-1612.
- VILLEROY P., POURCHARESSE P., 1975. — Development and use of curater in France in recent years. Pflanzenschutz-Nachrichten, Bayer, vol. XXVIII, 55-66 (English edition).

Note présentée le 21 octobre 1981.

* ORSTOM, 70, rue d'Aulnay, 93140 Bondy.

** Faculté d'Agronomie, Alep (Syrie).



CONTRIBUTION A L'ETUDE DE L'ACTIVITÉ
SYSTÉMIQUE DU CARBOFURAN AU MOYEN
DE LA CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE

par M. PANSU *, M.N. AL SALTI **, H. AUBERT * et J. GRY *



M. PANSU *, M.N. AL SALTI **, H. AUBERT *, J. GRY, *Phytiatrie-Phyto-
pharmacie*, 30, 203-214, 1981.

O.R.S.T.O.M. Fonds Documentaire

N° : 3946 ex 4

Cote : B