

ML/NDK
REPUBLIQUE DU SENEGA
PRIMATURE

CN0101306
HO15
Ly

SECRETARIAT D'ETAT A LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE ET TECHNIQUE

HO15-LY

Rapport Stage de M. Ly
en
Analyse des Résidus de Pesticides
du 8 mai au 17 juillet 1979
Dans les Laboratoires de Ciba Geigy AG
Bâle - Suisse

Centre National de Recherches Agronomiques
de Bambey

INSTITUT SENEGALAIS DE RECHERCHES AGRICOLES

(I S R A)



"Merci à celui qui m'a permis
de contempler les merveilles de la nature"

Du 9 mai au 16 juillet 1979 sur invitation de la Société GIBA-GEIGY nous avons fait un stage de perfectionnement en Analyse de Résidus de pesticides dans les laboratoires de Recherche de Bâle.

Ce stage se situe, après un séjour, en 1976-77, au centre de Phytopharmacie de Gembloux (Belgique) et deux années de rupture complète avec l'analyse chimique.

C'est dire combien il a été utile et instructif :

- C'était l'occasion de se refaire la main en chimie
- La possibilité de voir les méthodes de dosage des herbicides qui n'étaient pas abordées à Gembloux.
- La possibilité de voir l'évolution des problèmes et des tendances actuelles en analyse de Résidus.

En marge de ce programme principal nous avons pu prendre contact avec d'autres secteurs de l'AGROchimie de la Giba Geigy tels :

- Division Information

- projection de films montrant l'évolution et la position de la société Giba Geigy.
- Visite de différents laboratoires : élevage d'insectes
- laboratoires de Screening (insecticides, fongicides, herbicides et régulateurs de croissance)

- Développement des produits biotechniques (protection des stocks)

- Discussions sur les méthodologies d'expérimentation
- " sur les différents insecticides testés et leur niveau d'efficacité
- échanges de documents
- visite du laboratoire d'expérimentation

- Groupe phytosanitaire : (insecticides herbicides fongicides)

- exposé de la structure et du fonctionnement de Giba Geigy
- les tendances actuelles dans la recherche et le développement des pesticides (spécificité, formulation)

- Service d'Homologation

- problèmes rencontrés avec les dossiers d'homologation provenant du SENEGAL.
- nécessité d'harmoniser les législations phytosanitaires sur le plan Africain, voir mondial (Abaissement des coûts rapidité dans la livraison)
- le niveau de la législation sur les pesticides dans les autres pays en développement.

- Documentation

- Il nous a été possible d'obtenir une documentation non seulement sur les spécialités Ciba Geigy, mais encore sur la phyto pharmacie en général. Et au sein de la Bibliothèque nous avons pu nous faire une bonne bibliographie.
- Evidemment, il a été mis à notre disposition toute la documentation spécifique aux analyses de Résidus des pesticides.

A part ces contacts organisés, nous avons eu des discussions informelles avec les techniciens, chercheurs, agents du Marketing responsables de l'aide aux pays en développement. Ceci souvent autour d'une tasse de café dans le spacieux restaurant de Rosental ou au bord du Rhin au grignotant la célèbre viande des CRISONS.

En général cette visite nous a permis de saisir à la source les problèmes multiples et complexes de la mise au point et de la promotion d'une spécialité Agropharmaceutique. En retour nous croyons avoir permis à des techniciens, des chercheurs, des responsables du Marketing de Ciba Geigy de saisir certains aspects de nos problèmes en matière de pesticides..

J'espère que ce dialogue portera ses fruits et nous aidera à mieux aborder la gestion des pesticides au Sénégal.

A présent la seule façon de ne pas rendre vains les efforts consentis par les uns et les autres c'est de mettre en place un laboratoire d'analyses de résidus.

Je remercie la Société Ciba Geigy qui a bien voulu m'inviter et prendre en charge tous mes frais, les autorités de l'ISRA qui ont bien voulu donné leur accord à ce stage.

Mohamadou Ly

SCHEMA GENERAL POUR
L'ANALYSE DES RESIDUS

Nous donnons ici un résumé des différents travaux effectués. Les détails des différentes méthodes et les résultats ne sont pas exposés ici étant entendu que nous sommes prêts à fournir des renseignements aux personnes intéressées.

Les échantillons arrivant de différents endroits sont enregistrés, préparés et conservés à très basse température.

Suivant les méthodes d'analyse et les moyens disponibles les différentes étapes de l'analyse comprennent les points suivants :

- 1 - Pesée des échantillons
- 2 - broyage, homogénéisation, agitation . . .
- 3 - Extraction
 - . Transformations chimiques (Hydrolyse, Acétylation ...)
 - . Partitions liquide/liquide
- 4 - Purification des extraits
 - . Sur colonnes chromatographiques avec des supports et des solvants appropriés. Les activités des supports doivent être rigoureusement contrôlées et les solvants bien anhydres.
- 5 - Détermination

Différentes méthodes sont disponibles suivant les problèmes à résoudre. Nous avons utilisé essentiellement la CHROMATOGRAPHIE GAZ LIQUIDE ou phase vapeur (CGL ou CPV) qui reste encore la plus appropriée et la plus courante.

En faisant varier les conditions d'utilisation (colonnes et détecteurs surtout) nous arrivons à déterminer la plupart des matières actives.

a) Chromatographie gaz liquide (CGL ou CPV)

<u>Détecteurs</u>	<u>dénomination abrégée</u>	<u>éléments dosés</u>
Ionisation de flamme + sel alcalin	P/N	P, N ₂
Ionisation de flamme + photomètre	F.P.D	P, S
Conductivité électrique	E.C.G	
Capture d'électrons	C E	N ₂ donneurs d'élec- trons (halogènes, P..)
Ionisation de flamme	FID	peu spécifique

Colonnes

Les colonnes sont au verre.

Les phases liquides les plus utilisées :

OV₁₀₁, OV₁₇, OV₂₁₀ Carbowax, UCOM + KOH

« » support le plus utilisé est le GAS chrom Q.

b) Chromatographie liquide

Utilisé surtout pour les matières actives stables seulement des températures peu élevées (40°). Il faut des solvants spéciaux.

Détecteur : spectrophotomètre à U.V.

c) Chromatographie GAZ liquide associée à un spectrophotomètre de masse. (CGL/Mass)

permet de confirmer les résultats des analyses et la détermination des structures des métabolites.

d) Chromatographie en phase gazeuse avec double colonne capillaire.

moyen d'investigations de pointe. Offre beaucoup de possibilités surtout dans la détermination des métabolites des matières actives.

e) Détermination par radio isotopes.

permet l'étude de la migration des matières actives et de leur dégradation en usant de molécules marquées (¹⁴C, ³¹P, ³H..)

6 - Calculs :

A la base de tous les résultats il y a la mesure des hauteurs des pics et l'établissement d'une courbe d'étalonnage.

Il faut analyser on même temps et dans les mêmes conditions que les échantillons.

- un témoin non traité

- un ou plusieurs témoins non traités auxquels on ajoute

des quantités connues de la matière active à analyser ceci donne le coefficient de récupération. La valeur de ce coefficient permet d'apprécier la validité de l'analyse.

Il faut fixer en fonction du niveau de Toxicité de la matière active et de la sensibilité du détecteur utilisé une limite de détection. Dans toutes nos analyses cette limite a été fixée à 0,02 parties par millionième (ppm)

Suivant les moyens on peut utiliser ces 3 méthodes pour avoir la quantité de matière active dans le substrat.,

a) courbe arithmétique : quantité de matière active en fonction des hauteurs de pic.

b) Courbe logarithmique : Log de la quantité de matière active on fonction du log des hauteurs de pics,

Cette méthode est meilleure que la première.

c) Calcul par ordinateur.

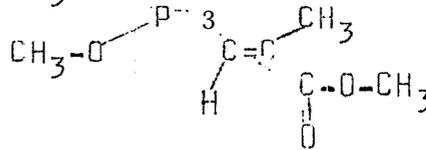
Méthode, rapide, précise, mais rentable sur une grande

1 - Inscticides

Nous n'avons pas fait des analyses d'insecticides, Ce problème a été étudié lors de notre séjour à Gembloux où nous avons dosé des insecticides organochlorés et organophosphorés sur différentes cultures maraichères (voir mémoire).

Nous avons exceptionnellement fait des analyses de CGA 201 68 insecticide que nous expérimentons pour la protection des Stocks d'arachides.

nom do code : CGA 201 68
 nom commun méthacriphos
 formule brute $C_7H_{13}O_5P_S$
 masse molaire 240
 formule développée



nom systématique :
 thiophosphate d'O-(2-méthoxycarbonyl-prop-1-enyl)
 -O,O diméthyle.

1 - CGA 201 68 sur oeufs de poule

Des poules sont nourries pendant un temps déterminé avec des aliments contenant des doses connues de CGA 20168 A des périodes déterminées on procède à l'analyse des œufs.

Chaque échantillon d'analyse comprend 4 œufs entiers mis dans l'hexane. Ils sont mélangés dans un mixer et agités mécaniquement.

On prend un aliquot de la phase Hexane pour la détermination avec un détecteur P/N.

2 - CGA 20163 sur cacao

Les cacaos traités pendant le stockage au CGA20/68 vont analyses avant et après la grillage.

Les échantillons sont broyés et agités mécaniquement dans le méthanol l'extraction est faite à l'Hexane

détermination Par détecteur P/N

3 - CGA20/68 sur Arachides et Huile

Des arachides avec coques, sans coques, sans coques et sans Pellicules, de l'huile sont respectivement enrichies au CGA 20168 et analysées.

Les échantillons mis dans le méthanol sont broyés et agités mécaniquement. L'extraction est faite à l'Hexane.

détermination avec détecteurs P/N et FPD.

4 - CGA 20168 sur huile d'arachide

De l'huile d'arachide est enrichie au CGA 20168 et analysée

L'extraction de la solution d'huile dans l'acétonitrile est faite par l'Hexane.

- détermination sur détecteur P/N et FPD

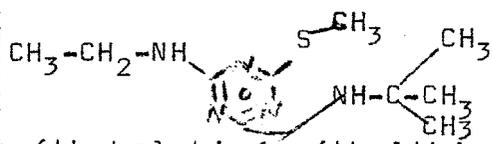
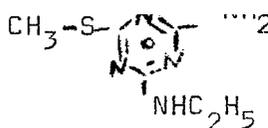
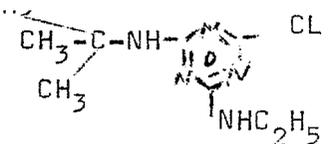
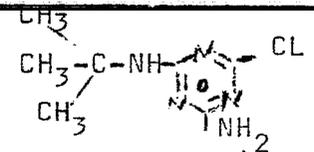
II - Herbicides

Sur quelques molécules* (voir tableau t II) nous avons testé les méthodes de dosage des herbicides du groupe des Triazines, des phénylurées, des accétanilidés et des éthers diphenyliques.

5 . CGA 24 705+ G. 30 027 sur feuilles de Manioc

Les feuilles de Manioc traitées à raison de 5kg/ha de Primextra proviennent du NIGERIA. Les échantillon: ? broyés, sont agités mécaniquement dans le méthanol pendant 2 heures.

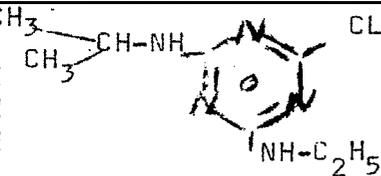
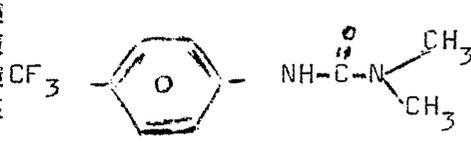
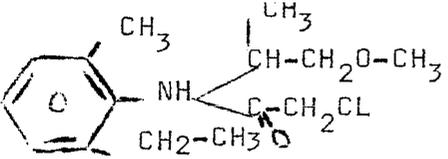
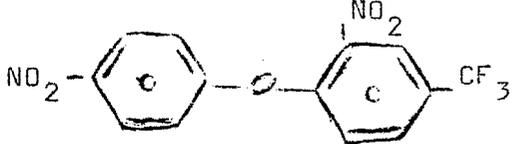
L'extraction est faite au chlorure de méthylène et la purification sur colonne d'Alumine oxyde d'Activité V.

N° de Code	Nom Commun	Formule développée	Formule brute	Masse molaire
GS 14 260	TERBUTRYN	 2-ter-butylamino-4-éthylalubi-6-méthylthio-s-Triazine	$C_{10}H_{19}N_5S$	241,36
GS 11 355 *		 2-Amino-4-éthylamino-6-méthylthio-s-triazine	$C_6H_{11}N_5S$	185,25
GS 13 529	Terbuthylazine	 4-tert-butylamino-2-chloro-6-éthylamino-s-triazine	$C_9H_{16}ClN_5$	229,72
GS 26 379		 4-Amino-6-tertbutylamino-2-chloro-s-triazine	$C_7H_{12}ClN_5$	201,66

HERBICIDES DOSES

I

*= métabolites

N° de Code	Nom Commun	Formule développée	Formule brute	Masse molaire
G 30927	ATRAZINE 2-chloro-4-éthylamino-6-isopropylamino-s-Triazine		C ₈ H ₁₄ ClN ₅	215,70
C 2059	FLUOMETURON 3-(3-trifluorométhyl-phényl) 1,1-diméthylurée		C ₁₀ H ₁₁ F ₃ N ₂ O	232,21
CGA 24 705	DUAL N-(2'-méthoxy-1'-méthyl-éthyl)-2-éthyl-6-méthyl-chloroacétamide.		C ₁₅ H ₂₂ ClO ₂ N	283,80
C 6989	Fluoro-oiféne 2,4'-dinitro-u-trifluorométhyl diphényl.éther.		C ₁₃ H ₇ O ₅ F ₃	328,2

HERBICIDES DOSES

II

La détermination est faite sur détecteurs à conductivité électrique spécifique à l'Azote.

6. GS 11 529, GS 14 260 et leurs métabolites respectifs GS 26 379 et GS 11 355 dans le sol

Les sols de nature argileuse, contaminés, proviennent de Grande Bretagne,

L'extraction est faite au méthanol dans un extracteur spécial et à refl ux pendant une heure.

Cet extracteur est de conception beaucoup plus simple que le Kjeldall qu'il peut remplacer.

La détermination est faite sur détecteur à conductivité électrique spécifique à l'Azote.

7. C 2059 sur graines de coton.

Des échantillons non traités de graines de coton sont enrichies à 0,08 ppm et 0,8 ppm et analysées.

Le C 2059 est hydrolysé en milieu basique avec l'appareil de Bleidner et estérifie avec l'anhydride acétique.

Dans l'appareil de Bleidner, le produit d'hydrolyse en milieu aqueux est concentré d'une façon continue et irréversible dans de l'isooctane.

la purification de l'acétanilide est faite sur colonne d'Alumine oxyde d'Activité III.

La détermination est faite, sur détecteur P/N, sur un chromatographe phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (CGL/Mass)

8. CGA 24 705 sur graines d'ARACHIDES

Des graines d'arachides non traitées sont décortiquées broyées et enrichies à 0,04 et 0,4 ppm

Les échantillons agités mécaniquement sont extraits à l'Acétonitrile. La purification est faite sur colonne d'Alumine OXYDE d'Activité V.

La détermination est faite sur :

- détecteur P/N
- détecteur CE
- CGL/Mass

9. C69 89 sur graines d'ARACHIDES

Des graines d'arachides non traitées sont décortiquées, broyées et enrichies à 0,1 et 0,8 ppm. Les échantillons agités mécaniquement sont extraits à l'Acétonitrile. La purification est faite sur colonne de gel de silice.

La détermination est faite sur :

- détecteur P/N
- détecteur CE

TABLEAU III

Matières Actives	Substrats	Méthodes d'EXTRACTION	Détecteurs	Eléments sensibles aux détecteurs			
CGA 20/68	oeufs-cacao	hexane	Ionisation de flamme + sel Alcalin (AFID)	P, N ₂ (P/N)			
	arachide-huile	hexane					
	Huile.	Acétonitrile	Photométrie de flamme (F ^o)				
CGA 24 705	manioc - Arachide	chlorure de Méthylène	AFID Ionisation de flamme + Spectromètre de mass (FID/Mass) électroconductivité	P, N ₂ plusieurs N ₂			
- GS 11 529 GS 14 260 GS 11 355 GS 26 379	So ⁺ So ⁻ So ⁻ So ⁻	Méthanol	électroconductivité	N ₂			
C 2059	Coton				DOCTANE (Bleidner)	électroconductivité FID/Mass	N ₂ plusieurs
	Arachide				Acétonitrile	AFID Capture d électrons (CE) FID/Mass	P, N ₂ donneur élec- trons

Résumé des différentes déterminations.