

Dosage du bromure de méthyle adsorbé dans les denrées traitées par cet insecticide

Autor(en): **Desbaumes, P. / Deshusses, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **47 (1956)**

Heft 6

PDF erstellt am: **10.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983975>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

- 13) *W. Ritter*, «Die Kontrolle von Milch und Milchprodukten auf Bakterien der Coli-Aerogenes-Gruppe», *Schweiz. Milchzeitung* **26**, Wiss. Beilage Nr. 9 (1954).
- 14) *R. Uüllers*, «Über die Zuverlässigkeit der Colidiagnose auf Endoagar», *Zbl. Bakt. I*, Orig. **163**, 85/86 (1955).
- 15) *A. Müller*, «Escherichia coli im Kaltblüter», *Zbl. Bakt. I*, Orig. **162**, 32—37 (1955).
- 16) *J. F. Braune*, «Zur Technik der Differenzierung zwischen Escherichia coli und Aerobacter aerogenes», *Zbl. Bakt. I*, Orig. **164**, 338—343 (1955).
- 17) *H. Beger*, «Leitfaden der bakteriologischen Trinkwasseruntersuchung», Urban & Schwarzenberg, Berlin und München (1948).
- 18) *M. Seelemann* und *K. H. Wegener*, «Zum Nachweis von Escherichia-Aerobacter-Keimen in Milchproben», *Milchwiss.* **11**, 51—61 (1956).
- 19) *Difco Manual*, IX. edit. (1953).

Dosage du bromure de méthyle adsorbé dans les denrées traitées par cet insecticide

Par *P. Desbaumes* et *J. Deshusses*

(Laboratoire cantonal de chimie, Genève)

Introduction

Les propriétés insecticides du bromure de méthyle furent découvertes en 1942 par *Le Goupil*¹⁾.

Dès 1935, l'étude systématique du pouvoir toxique à l'égard des insectes et de la résistance des plantes vivantes aux vapeurs de ce nouvel insecticide, fut entreprise par *Francolini*²⁾ (1935), *Mackie* et *Carter*³⁾ (1937), *Fisk* et *Shepard*⁴⁾ (1938), *Donohoe* et *Johnson*⁵⁾ (1939).

En déterminant la toxicité (dl/50) du bromure de méthyle pour le *Tribolium confusum*, *Sitophilus granarius* et *Sitophilus orizae*, *Shepard* et ses collaborateurs⁶⁾ (1937), démontrèrent que le nouvel insecticide pouvait se comparer avantageusement aux insecticides puissants tels que l'acide cyanhydrique, la chloropicrine ou l'oxyde d'éthylène.

Outre sa haute toxicité, le bromure de méthyle possède l'avantage d'avoir un pouvoir de pénétration élevé et d'être peu soluble dans l'eau (0,09 g dans 100 g d'eau à 0°). De plus, l'absorption du bromure de méthyle dans les graines de céréales est plus faible que celle des autres gaz insecticides.

*Page*⁷⁾ a calculé le coefficient qs/qf dans lequel qs représente la quantité de gaz absorbé dans 100 g de froment et qf , celle du gaz dans 1 litre d'espace libre.

Alors que ce coefficient n'est que de 0,16 pour le bromure de méthyle, il est de 0,33 pour le trichloracétonitrile, de 0,90 pour l'oxyde d'éthylène et de 2,74 pour l'acide cyanhydrique.

Ces incontestables qualités firent le succès du bromure de méthyle qui est actuellement utilisé non seulement pour la désinsectisation des stocks de denrées alimentaires mais aussi pour la destruction des insectes nuisibles du sol.

La dose du bromure de méthyle et la durée du traitement varient selon les insectes à détruire et le genre de denrées à traiter ⁸⁾. Pour la destruction des insectes dans les moulins et silos à graines, on compte généralement 15 à 20 g de bromure par m³, la durée de la fumigation étant en général de 24 heures.

Cependant, *Borghesani* ⁹⁾, rapporte le cas d'un moulin fortement infesté où la dose de bromure de méthyle a été portée à 30 g au m³ et la durée du traitement à 72 heures. La désinsectisation d'un grand moulin anglais et les résultats pratiques de l'opération ont fait l'objet d'un mémoire détaillé de *Hill et Border* ¹⁰⁾ (1953).

L'emploi du bromure de méthyle et l'article 130 de l'Ordonnance fédérale réglant le commerce des denrées alimentaires

L'article 130 interdit de traiter les céréales avec des insecticides toxiques sans l'autorisation d'un laboratoire officiel et cette autorisation n'est accordée qu'à la condition que, l'opération terminée, les céréales et farines ne contiennent plus aucune trace du produit employé.

L'Ordonnance ne vise donc que les céréales et les farines, mais, actuellement, la pratique de la désinsectisation ne se restreint pas qu'à celle de ces dernières; bien d'autres doivent subir un traitement insecticide. Il est donc souhaitable du point de vue de l'hygiène, bien que l'Ordonnance reste muette sur ce point, que toutes les denrées alimentaires ou non alimentaires, traitées par du bromure de méthyle, subissent une aération d'une durée suffisante pour qu'elles ne renferment plus de traces de bromure au moment de leur emploi.

Méthodes de dosage du bromure de méthyle

Nous avons été chargés de contrôler les denrées, le tabac notamment, traitées par du bromure de méthyle dans une cellule à gaz récemment construite à Genève.

Le Manuel suisse des denrées alimentaires ne proposant aucune méthode pour la recherche et le dosage du bromure de méthyle dans les denrées alimentaires, notre premier souci a donc été de choisir une méthode de dosage parmi toutes celles qui ont été proposées et d'y apporter les modifications convenables.

Busbey et Drake ¹¹⁾ (1938) absorbent les vapeurs de bromure de méthyle dans une solution d'hydrate de potassium à 2 % en présence d'éther. Après un chauffage de la solution sur un bain-marie, une adjonction d'eau et l'évaporation de l'éther, ces auteurs dosent l'ion brome sous forme de bromate. Cette méthode a été étudiée par *Lewis* ¹²⁾ (1945); il substitue toutefois le méthanol à l'éther. *Lewis et Eccleston* ¹³⁾ fixent le bromure de méthyle contenu dans l'atmosphère dans

une solution de monoéthanolamine dissoute dans du carbitol, puis titrent l'ion brome par la méthode *Volhardt*.

*Stenger, Shrader et Besghetoor*¹⁴⁾ ont utilisé l'éthanolamine comme agent d'hydrolyse. Ils titrent l'ion brome soit par la méthode de *Volhardt*, soit par celle de *Kohlhoff et Yutsi*¹⁵⁾.

*Chisholm et Koblitsky*¹⁶⁾ (1944) ont apporté à cette méthode une modification consistant à faire passer l'air chargé des vapeurs de bromure de méthyle dans un tube absorbeur chargé de sable imprégné de monoéthanolamine.

*Braid et Kay*¹⁷⁾ (1951) utilisent une tout autre méthode pour doser le bromure de méthyle. Le mode opératoire consiste à faire passer l'air dans un appareil chargé de pierre ponce imprégnée d'une solution de I_2O_5 dans de l'acide sulfurique concentré. L'air entraîne le brome qui réagit sur un papier indicateur à la fluorescéine.

La réaction de *Fujiwara* a permis à *Lugg*¹⁸⁾ (1955) de mettre au point une méthode colorimétrique de dosage du bromure de méthyle.

Enfin, la méthode se fondant sur la pyrolyse des hydrocarbures halogénés et dont le principe est dû à *Kohn-Abrest*¹⁹⁾ (1934) a été appliquée au bromure de méthyle par *Lang*²⁰⁾ (1941), *Lubatti et Harrison*²¹⁾ (1944), *Williams*²²⁾ (1945), *Williams, Haines et Heindel*²³⁾ (1945) et *Wade*²⁴⁾ (1952).

Si le dosage du bromure de méthyle offre des difficultés techniques, celui du bromure de méthyle adsorbé à l'état gazeux dans les denrées alimentaires en offre davantage encore. La méthode indirecte de dosage est celle qui a été le plus fréquemment utilisée. Elle consiste à doser le brome total d'une denrée avant qu'elle ait été soumise à l'action du bromure de méthyle puis à doser le brome total après traitement par ce gaz.

*Stenger, Shrader et Besghetoor*¹³⁾ traitent d'abord la denrée par une solution alcoolique d'hydrate de potassium, sèchent le produit et le calcinent ensuite entre 400° et 500°. *Dudley*²⁵⁾ a, selon la méthode de *Stenger*, hydrolysé d'abord les bromures organiques contenus dans une denrée par une solution alcoolique à 1 % d'hydrate de potassium. Après séchage, la substance est calcinée à 500°.

En France, *Truffert et Souverain*²⁶⁾ ont recherché la présence de bromure de méthyle dans des farines traitées par cet insecticide en soumettant d'abord la substance (100 g de farine convenablement diluée dans de l'eau et additionnée d'acide tartrique) à un entraînement à la vapeur d'eau dans un appareil spécial. Le distillat, recueilli au voisinage de 0°, est placé ensuite dans l'appareil pour la recherche, par pyrolyse, des alcoylhalogènes de *Kohn-Abrest-Truffert*.

Ayant précédemment appliqué la méthode par pyrolyse pour doser les hydrocarbures halogénés fixés dans le café décaféine, le tétrachlorure de carbone absorbé dans le blé traité par cet insecticide, le trichloréthylène et le tétrachlorure de carbone dans l'air des ateliers métallurgiques²⁷⁾, etc., nous avons décidé de choisir cette méthode pour doser le bromure de méthyle fixé dans les denrées.

Mode opératoire

Principe de la méthode

Le bromure de méthyle dégagé des denrées est entraîné par un courant d'air humide dans un tube de quartz chauffé à 1000° . Les produits de la pyrolyse sont recueillis dans des flacons laveurs contenant une solution de soude caustique 0,1-n additionnée d'eau oxygénée. Le brome est dosé par la méthode *Bognar et Vereškoï*²⁸).

Réactifs

Soude caustique 0,1-n

Perhydrol Merck

Acide nitrique à 1 %

Solution de nitrate d'argent 0,01-n

Solution de jaune brillant à 0,5 % dans de l'éthanol à 96° ,

Appareil

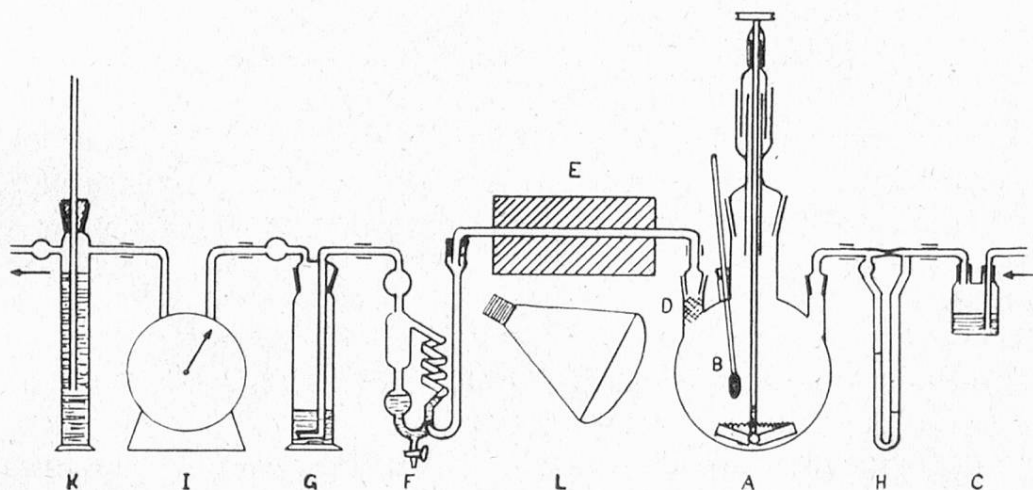


Fig. 1

La figure 1 nous dispense de décrire en détail notre appareil. Le ballon A à 4 cols, en pyrex, a une capacité d'un litre. Le col central, très large, permet l'introduction aisée de la denrée; il est fermé par un bouchon de verre rodé à travers lequel passe un agitateur métallique à branches articulées. Un joint à mercure assure l'étanchéité du système. Un moteur électrique fait tourner cet agitateur à raison de 10 à 20 tours par minute par l'intermédiaire d'un réducteur de vitesse.

Le thermomètre B est fixé dans le col au moyen d'un bouchon de liège recouvert d'une feuille d'étain. Ce dispositif permet de plonger le thermomètre plus ou moins profondément dans le ballon selon le volume qu'occupe la denrée à analyser.

L'air est pris à l'extérieur du bâtiment, il passe dans le flacon laveur C contenant une solution diluée de nitrate d'argent. L'air pénètre dans le ballon par l'intermédiaire d'une tubulure latérale, il en ressort par l'autre tubulure. Un tampon de laine de verre D retient les poussières que soulève le brassage de la denrée.

Le four électrique E (1400 W) chauffe à 1000° un tube de quartz (longueur: 50 cm; diamètre extérieur: 6 mm, diamètre intérieur: 4 mm). Un fil de platine (longueur 1 m; diamètre $\frac{2}{10}$ mm) enroulé en spirales est introduit dans le tube de quartz.

A la sortie du four, le tube de quartz est coudé pour s'emboîter directement dans le flacon laveur hélicoïdal F de 20 cm de hauteur; un second absorbeur G à plaque frittée fait suite au premier. Tous deux contiennent la solution suivante:

NaOH 0,1-n	15 ml
H ₂ O ₂ 100 vol.	2 ml
Triton X 100	0,05 ‰
antimoussant	1 goutte

L'air est aspiré dans l'appareil au moyen d'une petite pompe électrique à membrane. L'anémomètre H et le compteur à gaz I règlent le débit d'air dont la régularité est assurée par le dispositif K.

La lampe à rayon infra-rouges L (lampe Philips, type 13352 E/99, 250 W) éclaire latéralement le ballon et en chauffe le contenu. La distance de la lampe au ballon doit être réglée de façon que la température de la denrée contenue dans le ballon soit de 70°.

Analyse

Introduire dans le ballon A 50 g ou 100 g de denrée selon les cas, adapter l'agitateur au ballon, chauffer le four électrique.

Dès que la température du four atteint 1000°, un dispositif automatique enclanche la lampe à rayons infra-rouges, le moteur de l'agitateur et le moteur de la pompe aspirante. Régler le débit du courant d'air à 10 l/h.

Interrompre l'opération après 1.30 h.

Recueillir le liquide contenu dans les absorbeurs dans un bécher conique à 100 ml, rincer les absorbeurs avec quelques ml d'eau distillée. Amener la solution au pH 7,00 au moyen d'acide nitrique à 1 ‰. A cet effet, se servir d'un potentiomètre, d'une électrode de verre et d'un agitateur magnétique.

A la solution neutralisée, ajouter 2 gouttes de la solution de jaune brillant et titrer au moyen de la solution de nitrate d'argent 0,01-n. Le virage est très net, la coloration de la solution passe du jaune au mauve. 1 ml de la solution de nitrate d'argent 0,01-n = 0,932 mg de bromure de méthyle.

Pour le dosage de très faibles quantités de brome, nous avons reconnu qu'il était avantageux d'ajouter à la solution à doser 10 mg de brome sous forme de bromure de potassium que l'on déduit des résultats du dosage, cela évite de dépasser le point de virage.

Remarque

Pour éviter que l'électrode de verre ne soit brisée par l'agitateur, nous avons remplacé l'enveloppe de verre contenant la pièce de fer de l'agitateur par une enveloppe en polyéthylène (Novosit).

Vérification de la méthode

Dans des travaux précédents concernant le dosage des hydrocarbures chlorés, nous utilisions pour recueillir les produits de la pyrolyse, une solution de carbonate de sodium additionnée d'arsénite de sodium. Appliquée au dosage des hydrocarbures bromés, ce liquide absorbeur ne nous a donné que des résultats décevants. Au cours de 23 expériences faites avec le bromure de méthyle et le bromure d'éthylène, les rendements ont varié de 72,2 % à 99,1 %, donnant une moyenne de 85,2 %. Nous avons donc renoncé à ce liquide absorbeur. Notre attention fut alors attirée par le travail de *Lubatti*. L'arsénite de sodium fut supprimé et remplacé par de l'eau oxygénée. La composition de notre liquide absorbeur est donnée plus haut.

Dans une première série d'expériences, nous avons introduit dans le ballon A une quantité pesée de bromure de méthyle, d'éthyle et de bromure d'éthylène. Dans une seconde série d'expériences, le bromure de méthyle et le bromure d'éthylène ont été introduits dans le ballon A, en présence d'une denrée (blé, tabac, etc.).

Nous avons poursuivi notre travail en dosant le bromure d'éthyle et le bromoforme; les résultats suivants ont été obtenus:

Bromure d'éthyle

Le bromure d'éthyle a été pesé dans un tube capillaire qui a été ensuite introduit dans le ballon A.

Bromure d'éthyle pesé mg	Bromure d'éthyle dosé mg
12,1	12,4
14,8	14,7
15,6	15,3
24,0	24,5
25,7	25,4
30,7	30,4

Bromoforme

Comme dans les expériences précédentes, le bromoforme a été pesé dans un tube capillaire.

Bromoforme pesé mg	Bromoforme dosé mg
16,7	17,0
19,5	19,8
21,8	21,4
30,9	30,4
32,1	32,8
33,1	32,8
40,2	39,9

1. Bromure de méthyle

Etant donné la volatilité du bromure de méthyle, nous avons dû pour le peser, en faire une solution dans le méthanol. Le bromure de méthyle dans cette solution a été dosé par la méthode *Stenger, Shrader et Besghetoor*. La solution contenait 9,85 % de bromure de méthyle. La solution a été pesée dans un petit tube capillaire qui est introduit dans le ballon A.

Bromure de méthyle pesé mg	Bromure de méthyle dosé mg
5,4	5,7
8,1	8,5
13,3	12,9
13,4	14,0
13,6	13,9
14,1	14,1
15,5	15,3
16,2	15,7

2. Bromure de méthyle en présence d'une denrée

Dans cette série d'expériences, le ballon A contenait 100 g de blé ou 30 g de feuilles de tabac.

a) Blé

Bromure de méthyle pesé mg	Bromure de méthyle dosé mg
12,3	11,7
13,0	13,6
14,3	14,6

b) Tabac

Bromure de méthyle pesé mg	Bromure de méthyle dosé mg
9,3	9,0
10,5	10,8
11,5	11,4
14,3	14,0

Exprimé en pour-cent, les résultats obtenus pour le bromure de méthyle varient de 95,1 à 105,5 % donnant une moyenne de $100,6 \% \pm 3,4$.

La méthode ne semble donc pas très fidèle, mais cela tient peut-être à la difficulté de la pesée exacte d'un corps très volatil. La méthode semble meilleure dans le cas du bromoforme.

Etude de la rétention du bromure de méthyle dans les denrées alimentaires

a) Expérience de laboratoire

Un ballon de verre d'une contenance de 20 litres nous a servi de chambre à gaz. Un treillis métallique suspendu au centre du ballon reçoit de petits sacs de jute contenant du blé.

Par une ouverture latérale du ballon, on introduit le bromure de méthyle. La température à l'intérieur du ballon a été maintenue à 25°, un ventilateur brasse l'air du ballon pour que la concentration en bromure de méthyle soit uniforme. Plan de l'expérience:

Poids du blé traité	1,300 kg
Bromure de méthyle au m ³	50 g
Durée du traitement	24 h.

A la fin de l'expérience, un échantillon de blé a été soumis immédiatement à l'analyse, le sac renfermant le blé a été abandonné à l'air libre à la température de 22°. Des échantillons ont été ensuite tirés de ce sac après 24, 48 et 72 heures.

Echantillon	Bromure du méthyle mg/kg
immédiatement après l'expérience	25,5
après aération de 24 heures	7,9
après aération de 48 heures	0
après aération de 72 heures	0

b) Expériences faites dans la chambre à gaz de la Société des Ports-Francis et Entrepôts de l'Etat de Genève

Cette chambre, d'une capacité de 600 m³, sert actuellement à la désinsectisation du tabac. 6 à 8 tonnes de tabac sont traitées en une opération. La concentration en gaz est de 50 g/m³ soit, 3 kg de bromure de méthyle pour une opération. La durée du traitement est de 24 heures.

L'aération dure une heure et quart et se fait par pulsion dans la chambre à gaz d'air pris à l'extérieur du bâtiment et évacuation de l'air de la chambre à gaz par une canalisation s'ouvrant sur le toit.

A l'ouverture de la chambre, l'air y est contrôlé au moyen d'une lampe à halogène.

Au cours de désinsectisation de tabac en balles, nous avons introduit dans la chambre à gaz, diverses denrées en sacs de toile grossière.

Immédiatement après l'ouverture de la chambre, des échantillons de tabac et de denrées ont été prélevés et mis dans des flacons à bouchons rodés. L'analyse de ces échantillons a été faite sitôt réception des échantillons au Laboratoire, soit une heure au maximum après leur sortie de la chambre à gaz.

Nous résumons dans le tableau ci-dessous les résultats de nos expériences:

1. Tabac

Echantillon	Bromure de méthyle		
	à l'ouverture de la chambre à gaz mg/kg	après 1 jour d'aération à 18—20° m ³ /k	après 2 jours d'aération à 18—20° mg/kg
1	8,0	0	0
2	3,5	0	0
3	7,0	< 2	0
4	13,0	< 2	0
5	80,0	< 2	0

L'échantillon 5 provient d'un lot de tabac traité, en février 1956, alors que la température extérieure était de —17°. Cet air très froid n'a pas permis l'aération normale de la chambre à gaz, le bromure de méthyle s'étant condensé dans le tabac. Nous avons donc conseillé aux désinfecteurs utilisant le bromure de méthyle, de ne plus faire à l'avenir, de désinsectisation par temps très froid.

2. Denrées alimentaires

Nature de la denrée	Bromure de méthyle			
	1 heure après l'ouverture de la chambre à gaz mg/kg	après une aération de 1 jour mg/kg	après une aération de 2 jours mg/kg	après une aération de 1 semaine mg/kg
Noisettes (en coques)	13,7	7,0	5,5	< 2
Noisettes	5,2	< 2	0	0
Amandes (en coques)	32,0	21,0	20,0	16,2
Amandes	9,9	4,5	< 2	0
Noix (en coques)	26,0	11,0	9,0	< 2
Noix	18,0	5	< 2	0
Arachides (en coques)	40,0	—	14,0	3,5
Arachides	18,0	5	< 2	0
Blé	3,8	< 2	0	0
Maïs	9,3	< 2	0	0
Farine de blé	8,3	< 2	0	0
Farine de fève	2,0	0	0	0

Conclusions

Il ressort de nos expériences que le bromure de méthyle à l'état gazeux, disparaît très rapidement des denrées traitées par ce gaz, à l'exception des fruits secs en coques (noix, noisettes, amandes).

Après 1 jour d'aération, il ne reste plus que des traces insignifiantes de bromure de méthyle dans les céréales et les farines; après 2 jours d'aération, ces traces ont disparu. Les quantités de bromure de méthyle retenues dans les denrées, semblent dans nos expériences, être très inférieures à celles que signalent les chimistes américains, mais il est bien difficile de comparer nos résultats aux leurs tant les techniques analytiques utilisées sont dissemblables; cette remarque est peut-être valable pour les expériences de *Truffert* et *Souverain*.

Alors que dans nos expériences, nous avons pu doser des quantités non négligeables de bromure de méthyle dans toutes les denrées traitées à ce gaz, et analysées 1 heure après l'ouverture de la chambre à gaz, les chimistes français n'ont décelé aucune trace de bromure de méthyle dans de la farine, 3 heures après l'aération des locaux soumis à une désinsectisation.

Le bromure de méthyle, à l'état gazeux, disparaît rapidement des denrées qui ont été traitées par cet insecticide mais une partie de ce bromure y reste définitivement fixée. En conséquence, les denrées qui ont subi l'action du bromure de méthyle s'enrichissent en brome total.

Sur quel élément de ces denrées se fait cette fixation ? *Lewis* et *Eccleston*¹³⁾ (1946) montrèrent qu'elle devait s'opérer sur les substances protidiques.

*Lewis*²⁹⁾ (1948) observa que les solutions de glutathion et de cystéine dont le pH est de 7,4, exposées aux vapeurs de bromure de méthyle subissaient une méthylation; les disulfures organiques, la méthionine, l'acide nicotinique, la thiamine, réagissent avec le bromure de méthyle selon *Page* et *Lubatti*³⁰⁾ (1948), *Clegg* et *Lewis*³¹⁾ (1953).

Les expériences les plus décisives faites jusqu'ici sont celles de *Winteringham* et ses collaborateurs³²⁾. En faisant agir sur de la farine de froment ou de gluten, du bromure de méthyle contenant le carbone ¹⁴C, ils purent déterminer la répartition de ce bromure de méthyle dans les divers éléments de la farine et les transformations chimiques qu'il y subissait. C'est ainsi que le gluten absorbe 87 % du bromure de méthyle, l'amidon 9 %, les substances solubles dans l'eau 3 % et les substances extractibles à l'éther 0,5 % seulement. Une analyse plus détaillée a montré à *Winteringham* que 40 % du bromure de méthyle est fixé chimiquement sous forme d'un dérivé diméthylsulfonium, 10 % sous forme d'un dérivé thiométhoxy et le reste sous forme d'un dérivé n-méthylé.

Il est donc indispensable de poursuivre ces expériences pour déterminer si les denrées alimentaires traitées par le bromure de méthyle acquièrent des propriétés, sinon toxiques, du moins désavantageuses au point de vue de l'hygiène alimentaire. Quelques expériences ont été faites dans ce sens. *Winteringham*³³⁾ ne pense pas que les substances issues de la transformation du bromure de méthyle puissent être dangereuses ni que la valeur nutritive de ces denrées soit diminuée.

Kadkol et ses collaborateurs ³⁴⁾ ont conclu de leurs expériences que la fumigation au bromure de méthyle ne diminue pas la valeur biologique de protéines du riz et de l'arachide.

Résumé

Les auteurs décrivent une méthode de dosage du bromure de méthyle gazeux adsorbé dans les denrées qui ont subi un traitement à ce gaz. Cette méthode consiste à faire dégager le bromure de méthyle gazeux adsorbé dans une denrée en la chauffant à 70° au moyen d'une lampe à rayons infra-rouges. Le bromure de méthyle est entraîné par un courant d'air à la vitesse de 10 l/h dans un tube de quartz chauffé à 1000°. Les produits de la pyrolyse sont recueillis dans une solution de soude caustique 0,1-n contenant de l'eau oxygénée. L'ion brome est titré par la méthode de *Bognar* et *Ureskoï*.

Le bromure de méthyle, à l'état gazeux, disparaît rapidement des denrées qui ont été désinsectisées par ce gaz; après une aération d'un jour, il n'en reste plus que des traces insignifiantes dans les denrées, à l'exception des fruits secs en coques (noix, noisettes, amandes) lesquels peuvent encore contenir de 3 à 16 mg/kg après 1 semaine d'aération.

Zusammenfassung

Die Verfasser beschreiben eine Bestimmungsmethode von Methylbromid, welches von Lebensmitteln nach einer Behandlung damit adsorbiert bleiben kann. Man setzt zunächst das Methylbromid aus dem Lebensmittel durch Erwärmen auf etwa 70° mit einer Infrarotlampe frei. Das Methylbromid wird durch einen Luftstrom von 10 l/h in ein auf 1000° erhitztes Quarzrohr abgeführt.

Die Produkte der Pyrolyse werden in eine Lösung von 0,1n-Natronlauge, welche Wasserstoffsperoxyd enthält, aufgefangen. Das Bromion wird hierauf nach der Methode von *Bognar* und *Ureskoï* titriert.

Methylbromid in Gasform verschwindet rasch aus Lebensmitteln, die damit behandelt worden sind; nach einer Belüftung von etwa einem Tage verbleiben nur noch unbedeutende Reste darin. Eine Ausnahme macht trockenes Hartschalenobst (Walnüsse, Haselnüsse, Mandeln), welches nach einer Woche Belüftung noch 3—16 mg/kg enthalten kann.

Summary

Description of a method for the determination of the methyl bromide content of foodstuffs treated with this pesticide. The foodstuff is heated at 70° C and the methyl bromide swept off by a stream of air, decomposed in a quartz tube heated to 1000° C and the decomposition products led into a NaOH solution containing H₂O₂. Then, the bromine is titrated according to the method of *Bognar* and *Ureskoï*.

It has been found that methyl bromide quickly disappears from foodstuffs: traces only are found after 1 day. The only exceptions are dried nuts, hazel-nuts and almonds, in their shell, which may still contain from 3 to 16 mg methyl bromide per kg, after one week.

Bibliographie

- 1) *Le Goupil*, Revue path. végét. et entom. agric. **19**, 169 (1932).
- 2) *Francolini*, Revue path. végét. et entom. agric. **22**, 3 et 9 (1935).
- 3) *Mackie et Carter*, Bull. Californ. Dpt agric. **26**, 153 (1937).
- 4) *Fisk et Shepard*, Journ. Econ. Entom. **31**, 79 (1938).
- 5) *Donohoe et Johnson*, U.S. dpt. Agric. Bureau Entom. Circ. E. 482 (1939).
- 6) *Shepard, Lindgren et Thomas*, Minnesota Agric. Exp. St. techn. Bll. 120 (1937).
- 7) *Page*, Tecnica Molitoria, 1955, p. 67.
- 8) Michigan Chemical Corporation, Pestmaster Fumigation Manual.
- 9) *Borghesani*, Tecnica Molitoria, 1955, p. 62.
- 10) *Hill et Border*, Milling **121**, 488 (1953).
- 11) *Busbey et Drake*, Ind. Eng. chem. An. Ed. **10**, 390 (1938).
- 12) *Lewis*, Journ. soc. chem. Ind. **64**, 57 (1945).
- 13) *Lewis et Eccleston*, Journ. soc. chem. Ind. **65**, 149 (1946).
- 14) *Stenger, Shrader et Besghetoor*, Ind. Eng. chem. An. Ed. **11**, 121 (1939).
- 15) *Kohltoff et Yutzi*, Ind. Eng. chem. An. Ed. **9**, 75 (1937).
- 16) *Chisholm et Koblitsky*, Ind. Eng. chem. An. Ed. **16**, 538 (1944).
- 17) *Braid et Kay*, Canad. J. Techn. **29**, 159 (1951).
- 18) *Lugg*, Analyst, 1955, p. 290.
- 19) *Kohn-Abrest*, C. R. **199**, 237 (1934); An. Falsifications **28**, 357 (1935).
Truffert, An. Méd. légale **24**, 168 (1944).
- 20) *Lang*, Ind. Eng. chem. **33**, 803 (1941).
- 21) *Lubatti et Harrison*, J. soc. chem. Ind. **63**, 142 (1944).
- 22) *Williams*, Ind. Eng. chem., An. Ed. **17**, 295 (1945).
- 23) *Williams, Haines, Heindel*, Ind. Eng. chem. An. Ed. **17**, 289 (1945).
- 24) *Wade*, J. sc. Food, agric. **3**, 390 (1952).
- 25) *Dudley*, Ind. Eng. chem. An. Ed. **11**, 259 (1939).
Dudley, Miller, Neal et Sayers, Publ. Health. Rep. **55**, 3251 (1940)
- 26) *Truffert et Souverain*, An. Falsifications **42**, 301 (1949).
- 27) *Deshusses et Desbaumes*, ces Travaux **41**, 39 et 381 (1950); **43**, 343 (1952); Bulletin Institut Genevois **56**, 181 (1953).
- 28) *Bognar et Uereskoï*, Acta chimica hungaria **5**, 91 (1954).
- 29) *Lewis*, Nature **161**, 592 (1948).
- 30) *Page et Lubatti*, Chemistry a. Industry, 1948, p. 723.
- 31) *Clegg et Lewis*, J. sc. Food a. Agric. **4**, 548 (1953).
- 32) *Winteringham, Harrison, Bridges*, J. sc. Food agric. **6**, 251 (1955).
- 33) *Winteringham*, J. sc. Food a. Agric. **6**, 269 (1955).
- 34) *Kadkol, Muethy, Pinigal, Swaminathan*, Bull. Food, tech. Res. Inst. Mysore **3**, 19 (1950).