

Recherche et Dosage de l'Aminocarb dans les Eaux Naturelles et le Feuillage du Sapin Baumier par Chromatographie en Phase Gazeuse

Guy Mamarbachi

Service de Protection de l'Environnement du Québec, Laboratoire des Pesticides, Complexe Scientifique, Ste-Foy, Québec, Canada G1P 3W8

Summary

Aminocarb (4-dimethylamino-m-tolyl methylcarbamate), a carbamate insecticide, is now widely used for the control of spruce budworm (*Choristoneura fumiferana*) in Quebec forest spray programs. This paper describes a method for the determination of residues of this insecticide in natural waters and balsam fir foliage.

The insecticide was extracted from water with chloroform and from foliage with ethyl acetate. The extracts were purified by coagulation with an aqueous solution of ammonium chloride and phosphoric acid. The acidified aqueous solution containing the insecticide was partitioned with methylene chloride, neutralized with sodium carbonate and then extracted with chloroform. The organic extract was concentrated to an appropriate volume and injected directly into a gas chromatograph (GLC) equipped with dual nitrogen phosphorous detector (NPD). Oven and injector temperatures were reduced, and maintained respectively at 130°C and 150°C. Glass Columns, 60 cm x 2 mm (I.D.), in GLC were packed with a mixture of 4% OV-101 + 6% OV-210 on Gas Chrom Q (80-100 mesh), and 3% OV-17 on the same support for confirmatory analysis.

Under the conditions used, aminocarb were successfully chromatographed on both columns without decomposition. Average aminocarb recoveries of more than 90% from foliage and nearly 100% from water were obtained at fortification levels of 1 µg/g and 1 µg/l respectively. Clean up efficiency made possible a detection limit ranging from 0.002 to 0.005 µg/g for foliage. The detection limit for water was 0.01 µg/l.

Destiné à la lutte contre la tordeuse des bourgeons de l'épinette, l'aminocarb (4-diméthylamino-m-tolyle méthyle carbamate) fut, depuis 1972, largement utilisé dans les régions forestières du Québec. Jusqu'à nos jours, environ cent tonnes d'ingrédients actifs sont répandues annuellement sur plusieurs centaines de milliers d'acres (MTFQ 1978). Afin de suivre le processus des résidus de l'insecticide dans l'environnement forestier et de s'assurer de leur répercussion sur les écosystèmes aquatiques et terrestres,

il serait indispensable de les déterminer par une méthode analytique appropriée.

Plusieurs méthodes analytiques ont été publiées sur la détection des résidus de carbamates par chromatographie en phase gazeuse, soit par dérivation avec des réactifs halogénés (TILDEN et VAN MIDDELEM 1970, BUTLER et McDONOUGH 1968, et SUNDARAM et collaborateurs 1976), soit par injection directe (WHEELER et STROTHER 1969, RIVA et CARISANO 1969, LEWIS et PARIS 1974, LORAH et HEMPHILL 1974, et WEYER 1974). La première technique est utilisée en vue d'éviter une décomposition thermique des carbamates dans les colonnes du chromatographe. Bien que ce procédé donne des limites de détection de quelque 20 pg en poids absolu de l'étalon, sur un extrait végétal, le seuil de détection pour certains carbamates n'a pu être inférieur à 0.10 µg/g (BUTLER et McDONOUGH 1968) ou à 0.50 µg/g (SUNDARAM et collaborateurs 1976), en raison des matières coextractibles qu'engendrait l'extraction.

Contrairement aux autres carbamates, les méthodes de détection de l'aminocarb par injection directe dans le chromatographe en phase gazeuse ont été peu nombreuses. Dans leurs études sur le dosage de certains N-méthylcarbamates par chromatographie en phase gazeuse, WHEELER et STROTHER (1969) ont rapporté que le taux de décomposition de l'aminocarb n'était que d'environ huit pour cent sur 3% OV-17 à 180°C, par contre, sur la phase mixte SE-30 + Carbowax 20 M, celui-ci atteignait au moins trente pour cent. Toutefois, bien qu'une colonne unique ne soit souvent pas suffisante pour confirmer l'identité d'un pesticide, ces travaux n'indiquent pas les limites minimales de détection, non plus les performances des phases liquides sur des extraits végétaux ou animaux. La présente étude décrit une méthode analytique de l'aminocarb, dont la sensibilité et la précision conviendraient adéquatement aux analyses de routine dans les eaux naturelles et le feuillage du sapin baumier.

MATERIEL ET METHODES

Extraction: Un litre d'eau, dont le pH est ajusté préalablement à 7.0-7.5, est transvasé dans une ampoule à décanter de 2 litres munie d'un robinet en teflon. On ajoute à l'eau environ 30 ml d'une solution saturée de sulfate de sodium puis 150 ml de chloroforme de qualité pesticide. Le contenu est agité durant deux minutes et laissé au repos par la suite jusqu'à la séparation des deux phases. On décante la phase organique dans un ballon de 500 ml et l'on répète l'extraction en utilisant 50 ml de chloroforme. Les deux extraits organiques sont combinés puis asséchés par filtration sous vide au travers 100 g de sulfate de sodium dans un buchner. Le produit d'extraction est concentré à environ 1 ml à l'aide d'un évaporateur rotatif dans un bain d'eau à 38°C. Pour effectuer le dosage par chromatographie en phase gazeuse, on remplace le chloroforme par le benzène en ajoutant une dizaine de ml de celui-ci à l'extrait de chloroforme et on concentre à nouveau à un volume de 3 à 4 ml. Le concentrat est transvasé dans

un tube centrifuge de 5 ml et évaporé à 1 ml par balayage à l'aide d'un faible courant d'azote.

Cinquante grammes de feuillage et 150 ml d'acétate d'éthyle sont mis dans un becher en verre de 600 ml. Le contenu est mélangé durant trois minutes à l'aide d'un homogénéiseur du type Polytron. Le produit d'extraction est décanté sur laine de verre et recueilli dans un ballon de 1000 ml. L'extraction est répétée deux fois successivement en utilisant 100 ml du même solvant. Les trois extraits sont combinés, asséchés par filtration sous vide au travers 100 g de sulfate de sodium et concentrés à 20 ml.

Purification: Une partie aliquote de 10 ml d'extrait de feuillage est concentrée à sec puis dissoute dans 4 ml d'acétone. On ajoute à l'extrait acétonique 50 ml d'une solution aqueuse renfermant 0.15% de chlorure d'ammonium + 0.3% d'acide phosphorique et on laisse reposer le contenu durant 15 minutes. Le mélange est ensuite filtré au travers de fibre de cellulose, préalablement mouillé avec la solution aqueuse, et le filtrat est recueilli dans une ampoule à décanter de 250 ml. La solution aqueuse contenant l'insecticide est lavée au dichlorométhane par 2 x 25 ml, neutralisée avec une solution de carbonate de sodium (environ 3 ml) puis extraite au chloroforme par 2 x 50 ml. L'extrait de chloroforme est ensuite asséché par 100 g de sulfate de sodium et concentré à 5 ml de la même façon que précédemment.

Dosage: L'identification et le dosage sont effectués à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse, Hewlett Packard modèle 5730A, équipé d'un double détecteurs spécifiques à l'azote et au phosphore (NPD). Les colonnes utilisées sont en pyrex de 60 cm de long x 2 mm (D.I.), imprégnées de 4% OV-101 + 6% OV-210 sur Gas Chrom Q (80-100 mailles) pour identification et de 3% OV-17 sur le même support pour confirmation. Les colonnes sont conditionnées à 250°C durant deux jours; après cette période, on réduit la température à 130°C et l'on procède à l'enrichissement des colonnes en injectant dans le chromatographe (à trois reprises) 5 µl d'une solution concentrée d'aminocarb de 500 ng/µl. Les températures des différents compartiments sont les suivantes: injecteur 150°C, four 130°C, détecteur 300°C. Débit des gaz (en ml/min.): hélium 30, air 50, hydrogène 3.

RESULTATS ET DISCUSSION

Pour déterminer la décomposition de l'aminocarb dans les colonnes du chromatographe en phase gazeuse, nous avons choisi les phases liquides 3% OV-17 et 4% OV-101 + 6% OV-210, imprégnées sur Gas Chrom Q, en raison de leur pouvoir de séparation éprouvé antérieurement dans notre laboratoire. La quantification de l'aminocarb décomposé est basée sur un étalon de 4-diméthylamino-3-méthylphénol, produit de décomposition de l'insecticide. Le tableau 1 montre le taux de décomposition et temps de rétention de l'aminocarb à cinq différentes températures. Sur la phase mixte, la décomposition de l'aminocarb de 140 à 170°C est d'environ deux fois plus élevée que celle sur 3% OV-17. A une tempéra-

TABLEAU 1

Taux de décomposition et temps de rétention de l'aminocarb à différentes températures des colonnes.

Colonne	Température (°C)	Décomposition (%)	Temps de rétention (minutes)
4% OV-101+	170	22.9	3.0
6% OV-210	160	10.4	4.4
	150	9.1	7.0
	140	7.7	11.6
	130	4.5	19.0
	130 ^a	1.1	20.0
3% OV-17	170	9.7	2.7
	160	5.5	4.2
	150	5.0	7.1
	140	3.0	12.0
	130	3.1	20.6
	130 ^a	<1	21.0

a = Température de l'injecteur est réduite à 150° C; dans les autres cas, elle fut maintenue à 250° C.

ture de 130° C, les deux colonnes sont légèrement comparables. Par ailleurs, la stabilité du taux de décomposition de l'aminocarb à 130° et 140° sur 3% OV-17 nous a amené à découvrir que le port d'injection, dont la température recommandée est de 250°, contribuait, en même temps que les colonnes, à la décomposition de l'insecticide. En réduisant cette température à 150°, la décomposition est réduite de trois pour cent environ et ainsi, dans ces conditions, l'aminocarb est dosé presque intact dans les deux colonnes.

Le taux de décomposition de l'aminocarb versus température des colonnes est présenté à la figure 1. Sur la phase mixte, de 170° à 160° le taux de décomposition chute brusquement de 22.9 à 10.4%, se maintient légèrement entre 160° et 140° et retombe à 4.5% à une température de 130° (tableau 1). Sur 3% OV-17, de 170° à 160° le phénomène est sensiblement identique à celui de la phase mixte mais les fluctuations de décomposition paraissent minimes de 160° à 130°. Il en résulte que l'aminocarb est plus stable sur OV-17 que sur la phase mixte à des températures supérieures à 130°

Les chromatogrammes d'un étalon d'aminocarb de 10 ng/μl sont présentés à la figure 2. Le détecteur spécifique à l'azote et au phosphore (NPD) s'est avéré nettement supérieur, tant du point de vue sensibilité que maniabilité, comparativement aux autres détecteurs sensibles à l'azote. La limite de détection est de 0.1 ng en poids absolu d'aminocarb, basée sur le double du

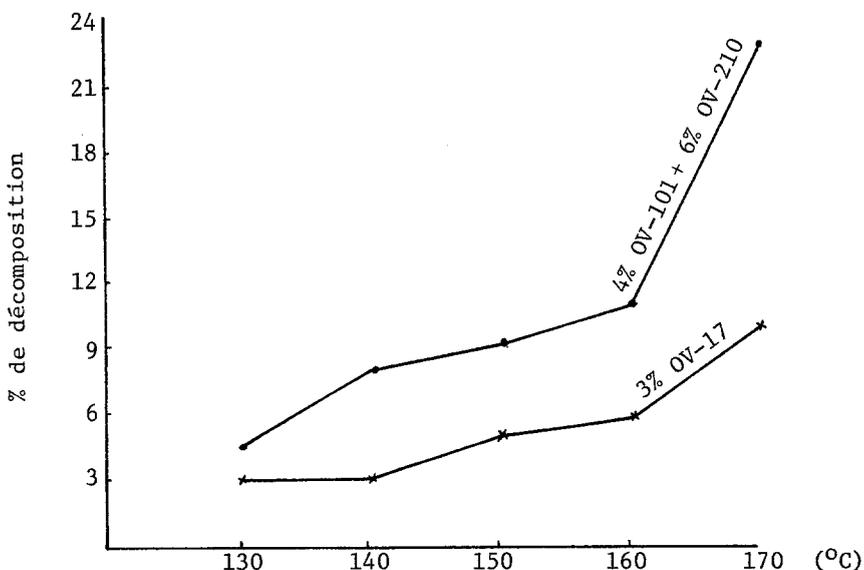


Figure 1. Taux de décomposition de l'aminocarb versus température des colonnes.

signal produit par le bruit de fond. Nous avons mis à l'épreuve les détecteurs thermo-ionique au sulfate de rubidium, à flamme photométrique et à capture d'électrons pour le dosage de l'aminocarb. Les deux premiers ont montré une sensibilité environ 20 fois inférieure à celle du NPD et une flexibilité de fonctionnement moins satisfaisante. Bien que la sensibilité du détecteur à capture d'électrons ait été comparable à celle du NPD, le manque de sélectivité du premier rendait difficile le dosage de l'insecticide dans des extraits végétaux.

Au début de nos recherches sur la purification des extraits de feuillage, nous avons examiné la chromatographie sur colonne de florasil avec plusieurs mélanges de solvants pour l'élution. La forte rétention de l'insecticide sur l'adsorbant rendait la purification peu efficace et ne donnait guère les résultats escomptés. Nous avons retenu la technique de JOHNSON (1964) qui consiste à isoler certains coextractibles en les coagulant à l'aide d'une solution de chlorure d'ammonium et d'acide phosphorique. Toutefois, celle-ci est plus adaptée au carbaryl du fait que l'aminocarb subit une protonation en milieu acide et, en conséquence, ne peut être extrait ultérieurement par le dichlorométhane que si la solution est préalablement neutralisée. En respectant cette condition, nous avons constaté que ce mode de purification n'était pas suffisant pour détecter de faibles concentrations. Si, en milieu acide, l'aminocarb ne peut être extrait par le dichlorométhane, en contre-partie, d'autres impuretés pourraient l'être. Ainsi, en faisant un lavage au dichlorométhane la pigmentation de

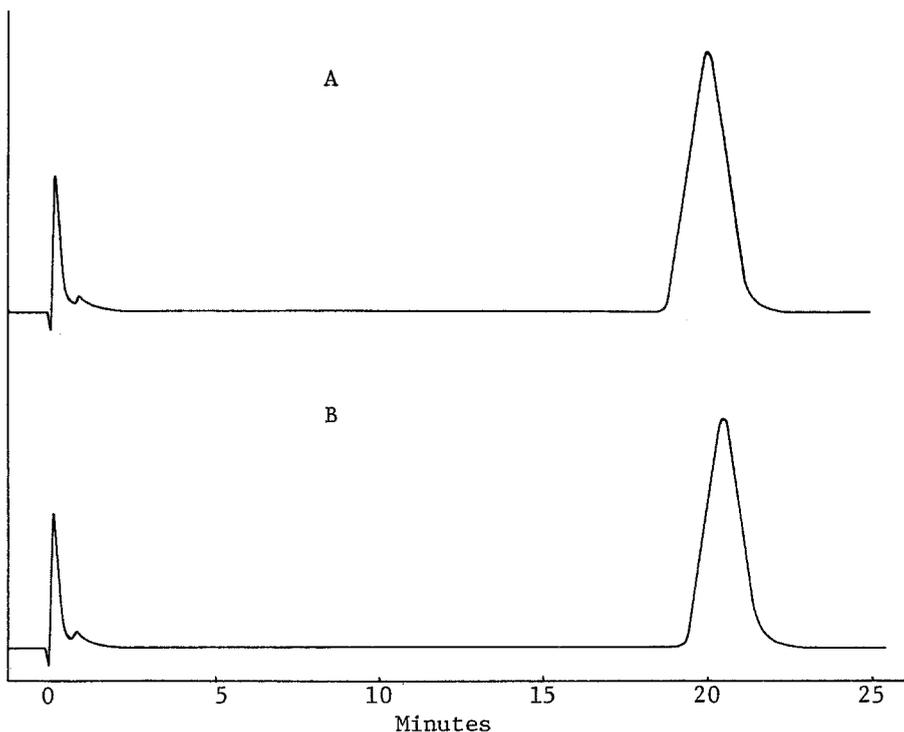


Figure 2. Chromatogrammes d'un étalon d'aminocarb de 10 ng/μl.
 A: Sur 4% OV-101+ 6% OV-210;
 B: Sur 3% OV-17.

l'extrait aqueux fut réduite substantiellement. Afin de vérifier ces résultats, nous avons concentré quelques extraits de feuillage à des volumes assez réduits (environ 3 ml) et injecté quelques microlitres dans le chromatographe. Sur les deux colonnes, nous avons pu atteindre des seuils de détection allant de 0.002 à 0.005 μg/g d'aminocarb.

La figure 3 montre l'efficacité de la purification ainsi que le pouvoir séparateur des deux colonnes sur un extrait de feuillage renfermant 0.006 μg/g d'aminocarb. Cet échantillon fut prélevé en 1977 et provenant d'une région où l'on avait appliqué de l'aminocarb uniquement en 1976. Ce qui dénote de surcroît, l'importance de la limite de détection dans les études de persistance du pesticide. La figure 4 indique que l'on peut facilement détecter 0.010 μg d'aminocarb dans un litre d'eau. Le taux de récupération de l'aminocarb du feuillage, enrichi au niveau de 1 μg/g, fut supérieur à 90% selon la présente méthode. Dans une étude comparative sur l'efficacité des différents solvants pour l'extraction de l'aminocarb dans l'eau, nous avons trouvé que le chloroforme donnait un meilleur rendement que l'acétate d'éthyle,

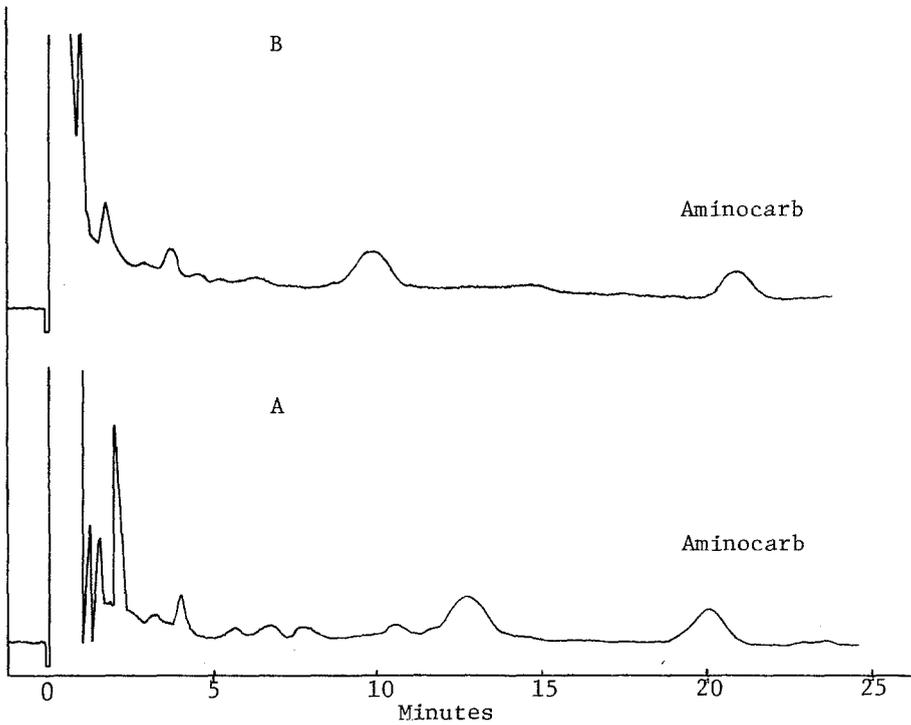


Figure 3. Chromatogrammes d'un échantillon de feuillage de sapin baumier renfermant 0.006 $\mu\text{g/g}$ d'aminocarb.
 A: Sur 4% OV-101+ 6% OV-210;
 B: Sur 3% OV-17.

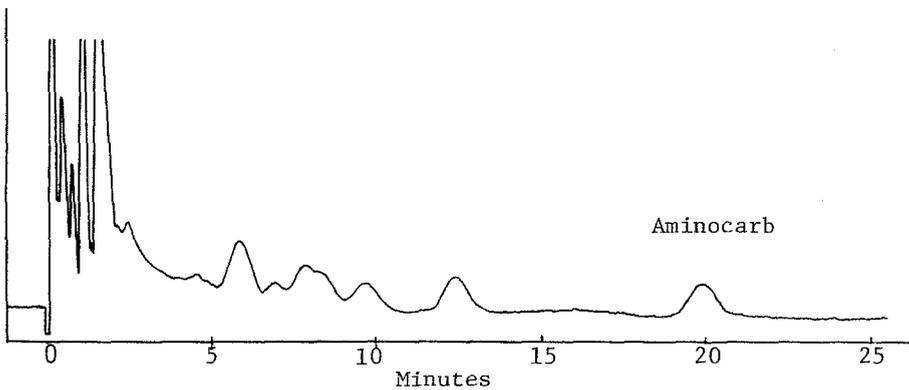


Figure 4. Chromatogramme d'un échantillon d'eau renfermant 0.010 $\mu\text{g/l}$ d'aminocarb.
 Colonne de 4% OV-101+ 6% OV-210.

le benzène et le dichlorométhane. La récupération de l'insecticide est presque totale à une concentration de 1 µg/l.

En conclusion, nous avons mis en évidence:

1. que l'aminocarb peut être injecté directement dans le chromatographe en phase gazeuse sans se décomposer dans les colonnes, selon les conditions décrites précédemment;
2. la supériorité du détecteur spécifique à l'azote et au phosphore comparativement aux autres détecteurs pour le dosage de l'aminocarb;
3. l'efficacité de la purification pour détecter de très faibles concentrations d'insecticide.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à exprimer toute notre gratitude au Ministère des Terres et Forêts du Québec pour sa contribution financière à la réalisation de cette étude.

REFERENCES

- BUTLER, L. I., and L. M. McDONOUGH: J. Agr. Food Chem. 16, 403 (1968).
- JOHNSON, D. P.: J. Assoc. Official Agr. Chem. 47, 283 (1964).
- LEWIS, D. L., and D. F. PARIS: J. Agr. Food Chem. 22, 148 (1974).
- LORAH, E. J., and D. D. HEMPHILL: J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 57, 570 (1974).
- MINISTERE DES TERRES ET FORETS DU QUEBEC: Rapport présenté lors d'une réunion d'information à la Forêt Montmorency le 28 septembre 1978.
- RIVA, M., and A. CARISANO: J. Chromatog. 42, 964 (1969).
- SUNDARAM, K. M. S., Y. VOLPE, G. G. SMITH, and J. R. DUFFY: Report CC-X-116, Chemical Control Research Institutes, Fisheries and Environment Canada, Ottawa, Ontario, 44 pp (January 1976).
- TILDEN, R. L., and C. H. VANMIDDELEM: J. Agr. Food Chem. 18, 154 (1970).
- WEYER, L. G.: J. Assoc. Offic. Anal. Chem. 57, 778 (1974).
- WHEELER, L., and A. STROTHER: J. Chromatog. 45, 362 (1969).