

Environnement Canada (S.P.E.)
dossier n° 4425-2

Ministère des Terres et Forêts

**ANALYSE DES ÉCHANTILLONS
DE CONCENTRÉS ET DE MÉLANGES
D'INSECTICIDES UTILISÉS AU QUÉBEC
POUR LA LUTTE CONTRE LA TORDEUSE DES BOURGEONS
DE L'ÉPINETTE – PULVÉRISATION 1977**

par
Hospice H.D. Alves
et
Gilles Gaboury

DGR



MARS 1978

SB
953
C32

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
1. MÉTHODE	3
1.1 ÉCHANTILLONNAGE DES CONCENTRÉS ET DES FORMULES D'INSECTICIDES	3
1.2 ANALYSE	6
1.2.1 RÉACTIFS UTILISÉS	6
1.2.1.1 Solvants	6
1.2.1.2 Insecticides utilisés pour les analyses	6
1.2.2 APPAREILLAGE	7
1.2.2.1 Conditions d'utilisation du chromatographe pour le fénitrothion	8
1.2.2.2 Conditions d'utilisation du chromatographe pour le Matacil	9
1.2.2.3 Conditions d'utilisation du chromatographe pour le phosphamidon	10
1.2.3 ÉTALONNAGE	11
1.2.4 PROCÉDURE D'ANALYSE DES INSECTICIDES ET DE LEURS MÉLANGES	11
2. RÉSULTATS DES ANALYSES	13
3. DISCUSSIONS DES RÉSULTATS	20
GLOSSAIRE DES ABRÉVIATIONS	24
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	25

LISTE DES TABLEAUX

I	Formule des insecticides - Programme de pulvérisation 1977	5
II	Résultats des analyses des échantillons de concentrés d'insecticide en pourcentage (poids/poids) d'ingrédients actifs Pulvérisation 1977	14
III	Résultats des analyses des échantillons de mélanges d'insecticide en pourcentage (poids/poids) d'ingrédients actifs Pulvérisation 1977	17
IV	Analyses des mélanges de fénitrothion Bonaventure 1977	22
V	Quantité de liquide prévue et utilisée pour la formule des mélanges de fénitro- thion à la base de Bonaventure 1977	23

REMERCIEMENTS

Les auteurs du présent document remercient tous ceux qui, au cours des phases d'échantillonnage, d'analyses et de rédaction, ont apporté leur contribution à l'établissement de ce rapport.

Introduction

Une grande variété d'insecticides organiques synthétiques sont généralement utilisés lors des luttes contre les insectes qui infestent les forêts. Plusieurs sortes de formules sont susceptibles d'être pulvérisées, mais les deux variétés les plus communément employées sont: 1) les concentrés à l'eau auxquels sont ajoutés un agent émulsifiant et un solvant approprié; 2) les solutions d'insecticides dissoutes dans des distillats de produits pétroliers ou dans d'autres solvants appropriés.

D'après les connaissances actuelles, l'activité biologique et la stabilité des insecticides dépendent du type et de la nature des formules utilisées. Il devient donc nécessaire d'analyser et de vérifier toutes celles employées lors des pulvérisations pour être en mesure d'évaluer l'efficacité des différents produits antiparasitaires répandus.

Dans le cadre de notre participation au travaux du sous-comité environnement du comité fédéral-provincial sur la Surveillance écologique des pulvérisations aériennes dans la région du Québec, nous avons reçu de Monsieur Gilles Gaboury du ministère des Terres et Forêts, cent quarante-trois échantillons de concentrés et de mélanges à base de fénitrothion, de phosphamidon et de Matacil pour que soient déterminés les pourcentages d'ingrédients actifs.

Le présent rapport donne la méthode utilisée par les laboratoires d'Environnement Canada, à Longueuil, pour quantifier les produits antiparasitaires reçus, ainsi que pour étudier les résultats provenant des diverses analyses effectuées.

1. MÉTHODE

1.1 ÉCHANTILLONNAGE DES CONCENTRÉS ET DES FORMULES D'INSECTICIDES

Le nombre de prélèvements des mélanges a été dicté par celui des blocs d'arrosage faisant l'objet d'une surveillance.

La répartition des échantillons pour chacune des bases est la suivante:

BASE	CONCENTRÉS	MÉLANGES
Rivière-du-Loup	12 F*	2 F
	5 P	9 P
	49 A	7 A
Matane	--	6 F
		2 P
		1 A
Bonaventure	10 F	21 F
		10 P
		9 A

* F: fénitrothion, P: phosphamidon, A: aminocarb

L'échantillonnage des concentrés a été effectué lors du transfert de l'insecticide du baril au réservoir, alors que les mélanges ont été échantillonnés après chaque préparation d'environ 10 000 gallons de chacun d'eux.

Les échantillons ont été recueillis dans des bouteilles de verre teinté de 114 ml et ont été conservés pendant 4 à 6 semaines dans un entrepôt non climatisé.

La composition théorique des différents mélanges ainsi que le pourcentage en poids d'ingrédients actifs sont indiqués au tableau I (page 5).

Tableau I

FORMULE DES INSECTICIDES - PROGRAMME DE PULVÉRISATION 1977

TRAITEMENT	INGRÉDIENT ACTIF	% EN VOLUME				% EN POIDS D'INSECTICIDES*
OPÉRATIONNEL		INSECTICIDE	AROTEX	HUILE N° 2	HUILE N° 4	
Fénitrothion	4	26,3	30,9	13,4	29,4	34
Fénitrothion	3	19,7	23,2	22	35,1	26
Fénitrothion	2	13,1	15,5	34,5	36,9	18
Phosphamidon	2	14,9	50	3,8	31,3	18
Aminocarb (1,5 lbs/gal.)	1	46,3		27,8	25,9	9
Aminocarb (1,4 lbs/gal.)	1	49,6		26,2	24,2	9
EXPÉRIMENTAL		INSECTICIDE	AROTEX	ATLOX	EAU	
Phosphamidon	8	57	43	-	-	63
Phosphamidon	2	9,7	-	-	90,3	12
Fénitrothion	3	19,8	2,6	2,6	75	25

* D'après la densité - Valeurs approximatives

1.2 ANALYSE

Les échantillons d'insecticides prélevés par les employés du ministère des Terres et Forêts du Québec sous la direction de M Gilles Gaboury ont été analysés par le laboratoire de chimie analytique du ministère des Pêches et de l'Environnement, Service de la gestion des eaux, Région du Québec. La méthode utilisée est celle mise au point par l'Institut de contrôle et de recherche chimiques du Service canadien des forêts à Ottawa et nous en donnons description ci-dessous.

1.2.1 RÉACTIFS UTILISÉS

1.2.1.1 Solvants

Les solvants employés étaient de la classe des pesticides et ont été obtenus auprès de Fischer Scientifique à Montréal.

1.2.1.2 Insecticides utilisés pour les analyses

Les insecticides utilisés pour les analyses étaient de la classe des organophosphates (fénitrothion, phosphamidon) et de celle des carbamates (Matacil). Le fénitrothion, le phosphamidon et le Matacil proviennent respectivement de Environmental Protection Agency (E.P.A.), de CIBA-GEIGY et de CHEM Service.

1.2.2 APPAREILLAGE

Les appareils d'analyse utilisés sont des chromatographes à phase gazeuse. Les différents modèles de chromatographes employés et les conditions d'utilisation sont décrites ci-après.

1.2.2.1 Conditions d'utilisation du chromatographe
pour le fénitrothion

Type d'appareil: TRACAR 222

Colonne : 4% OV-101 et 6% OV-210
sur gaz Chrom Q, 80-100
mesh, 6 pi x $\frac{1}{8}$ po D.I.

Détecteur : F.P.D. Mode-P

Température Colonne - 200°C
lors du fonc-
tionnement : Détecteur - 190°C
Orifice d'injection - 220°C

Débit de gaz : H₂ - 100 ml/min
AIR - 17 ml/min
O₂ - 17 ml/min

Débit du gaz vecteur : N₂ - 70 ml/min

Atténuation : 32

Champ : 10²

Vitesse du papier quadrillé : 15 po/h

Sensibilité : 1 mV

Temps de rétention dans la
colonne : 4,0 min

1.2.2.2 Conditions d'utilisation du chromatographe pour le Matacil

Type d'appareil: PERKIN-ELMER 910

Colonne : 5% OV-1 sur Chromosorb W.
H-P' 80-100 Mesh,
6 pi x 2 mm D.I.

Détecteur : N-P Mode-N

Température de : Colonne - 160°C
fonctionnement : Détecteur - 230°C
Orifice d'injection - 340°C

Débit de gaz : H₂ - 2,5 ml/min
AIR - 100 ml/min

Débit du gaz vecteur : H₂ - 30 ml/min

Atténuation : 8

Champ : 10

Vitesse du papier quadrillé : 1 cm/min

Sensibilité : 1 mV

Temps de rétention dans la
colonne : 8 min

1.2.2.3 Conditions d'utilisation du chromatographe pour le phosphamidon

Type d'appareil: HEWLETT PACKARD 5710 A

Colonne : 11% OV-17 + QF-1 sur Gaz-Chrom, 80-100 mesh

Détecteur : Capture d'électrons, NI, mode-P

Température de fonctionnement : Colonne - 200°C
Détecteur - 300°C
Orifice d'injection - 200°C

Débit du gaz vecteur : 60 ml/min

Atténuation : 32

Champ : -

Vitesse du papier quadrillé : 15 po/h

Sensibilité : 1 mV

Temps de rétention dans la colonne : trans 1 min
cis 4 min

1.2.3 ÉTALONNAGE

Les solutions mères contenant 10 mg des insecticides sont préparées séparément dans 100 ml de benzène (100 µg/ml). Des solutions aliquotes de chaque solution mère sont transférées dans des ballons jaugés de 100 ml avec des pipettes et sont diluées avec du benzène. Les concentrations des solutions témoins (ng/µl) des insecticides ont été calculées. Le chromatographe est calibré en y injectant différents volumes des solutions témoins. Ensuite, on mesure la hauteur des pics et, enfin, on trace un graphique de la hauteur du signal en centimètre en fonction du poids des insecticides en nanogrammes. La courbe d'étalonnage obtenue a l'allure d'un graphique linéaire, dont les pics sont symétriques.

1.2.4 PROCÉDURE D'ANALYSE DES INSECTIDICES ET DE LEURS MÉLANGES

Quarante milligrammes de chaque échantillon d'insecticides ou de mélanges sont prélevés, pesés à l'aide d'une balance de précision puis transférés dans un ballon jaugé de 100 ml où enfin ils sont dilués avec du benzène. Une aliquote de cette solution est prélevée et diluée à 10 µg/ml, de telle sorte que 4 µl de la nouvelle solution donnent un signal dont la hauteur approximative représente 50% de la hauteur totale d'une déflexion maximum de l'appareil pour un

facteur d'atténuation donné. Cette procédure a été répétée trois fois pour chaque produit analysé. Chaque hauteur de pics est mesurée et une hauteur moyenne de pics a été calculée pour chaque insecticide. Cette valeur moyenne a servi à déterminer, à partir de la courbe d'étalonnage, la concentration de chaque insecticide en ($\mu\text{g}/\mu\text{l}$), puis le poids d'ingrédients actifs contenus dans 100 ml de formule; les concentrations d'ingrédients actifs ont été exprimées en pourcentage (poids/poids).

Les solvants, émulsifiants et autres impuretés présents dans les formules n'ont influencé en rien les résultats fournis par les chromatographes. Cette méthode d'analyse est apparue comme étant simple et efficace. Elle fait appel à des appareils sensibles et nécessite peu de temps et peu d'opérations compliquées, comme les lavages fréquents de colonnes par exemple.

2. RÉSULTATS DES ANALYSES

Les tableaux II et III présentent tous les résultats des analyses effectuées sur l'ensemble des échantillons recueillis.

La détermination des concentrations de mercure dans les produits pulvérisés a indiqué des résultats au-dessous du seuil de détection de nos appareils (10 p.p.b.). Ces analyses seront répétées à l'avenir avec plus de soin afin de s'assurer que nos méthodes de mesures sont fiables.

Les concentrations de polychlorobiphényles n'ont pas pu être mesurées lors du programme de pulvérisation de 1977; des dispositions seront prises pour déterminer la présence de ce contaminant dans nos produits antiparasitaires et leurs solvants lors des arrosages futurs.

Explications concernant les tableaux de résultats II et III

A: N° de laboratoire

B: Concentrés: Pourcentage d'ingrédients actifs

Formules: Volume en % d'insecticide technique (poids/poids)

C: Concentrés: Spécifications fournies par les compagnies au ministère des Terres et Forêts (M.T.F.) pour les insecticides utilisés

Formules: Volume en % d'insecticide technique prescrit selon le traitement



Pêches
et Environnement
Canada

Fisheries
and Environment
Canada

Service de
protection de
l'environnement

Environmental
Protection
Service

Tableau II

Résultats des analyses des échantillons de concentrés d'insecticide
en pourcentage (poids/poids) d'ingrédients actifs
Pulvérisation 1977

		R I V I È R E - D U - L O U P					M A T A N E					B O N A V E N T U R E				
ÉCHANTILLONNAGE		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)	
PRODUITS	DATE				en excès	en moins				en excès	en moins				en excès	en moins
Fénitrothion concentré	échantil-	690	97,2	Pourcentage minimum: 96,0%	Sans objet	1,7	S A N S	O B J E T				634	94,9	Pourcentage minimum: 96,0%		1,1
	lons	692	94,3									635	95,9			0,1
	prélevés	694	97,0									636	97,9			
	du 24avril	696	97,1									637	91,1			4,9
	au 13 mai	698	97,5									638	99,1			
		701	99,5									639	93,2			2,8
		703	95,7									640	94,7			1,3
		704	99,3									641	95,3			0,7
		706	99,7									642	92,0			4,0
		708	96,8									643	97,2			
		710	96,6													
		718	98,8													



Pêches
et Environnement
Canada

Fisheries
and Environment
Canada

Service de
protection de
l'environnement

Environmental
Protection
Service

Tableau II

(Suite)

		R I V I È R E - D U - L O U P					R I V I E R E - D U - L O U P					R I V I E R E - D U - L O U P				
ÉCHANTILLONNAGE		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)	
PRODUITS	DATE				en excès	en moins				en excès	en moins				en excès	en moins
Matacil concentré à 1,4 livre par gallon É.U. (1,68 lbs/gal. imp.)	Échantillons prélevés du 13 au 25 mai	679	19,4	Pourcentage minimum: 17,0%	S A N S O B J E T		1971	23,2	Pourcentage minimum: 17,0%	S A N S O B J E T		712	11,5	Pourcentage minimum: 17,0%	S A N S O B J E T	5,5
		681	9,1			7,9	1972	22,2				713	15,7			1,3
		686	8,2			8,8	1973	19,3				714	9,4			7,6
		687	20,8				1974	23,6				715	13,5			3,5
		688	20,4				1975	24,1				716	13,9			3,1
		689	22,1				1976	24,9				717	16,6			0,4
		693	23,7				1977	26,1				1954	15,8			1,2
		697	10,5			6,5	1978	25,6				1956	30,0			
		700	22,3				1979	21,5				1959	15,2			1,8
		702	20,3				1980	24,1				1961	16,2			0,8
		1965	14,4			2,6	1981	23,4				1964	14,8			2,2
		1967	5,5			11,5	705	27,7								
		1968	18,9				707	15,3			1,7					
		1969	12,7			4,3	709	11,7			5,3					
		1970	19,8				711	26,2								

Tableau II
(Suite et fin)

		R I V I È R E - D U - L O U P					M A T A N E					B O N A V E N T U R E				
ÉCHANTILLONNAGE		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)	
PRODUITS	DATE				en excès	en moins				en excès	en moins				en excès	en moins
Matacil concentré à 1,5 livre par gallon É.U. (1,68 lbs/gal. imp.)	Échantillons prélevés le 21 mai	668	15,2	Pourcentage minimum: 18,5%		3,3										
		672	12,1			6,4										
		673	12,5			6,0										
		677	15,6			2,9										
		680	11,5			7,0										
		682	14,9			3,1										
		683	13,4			5,1										
		684	15,4			3,1										
		685	18,0			0,5										
Phosphamidon	Échantillons prélevés le 30 avril	675	99,0	Pourcentage minimum: 92%	Sans objet											
		678	91,0													
		691	99,0													
		695	93,0													
		699	71,0			21										



Pêches
et Environnement
Canada

Service de
protection de
l'environnement

Fisheries
and Environment
Canada

Environmental
Protection
Service

Tableau III

Résultats des analyses des échantillons de mélanges d'insecticide
en pourcentage (poids/poids) d'ingrédients actifs
Pulvérisation 1977

		R I V I È R E - D U - L O U P					M A T A N E					B O N A V E N T U R E				
ÉCHANTILLONNAGE		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)	
PRODUITS	DATE				en excès	en moins				en excès	en moins				en excès	en moins
Mélange de fénitrothion à 2 oz i.a./acre	Échantillons prélevés du 15 au 18 mai						626	12,6	Pourcentage prévu: 18%		5,4					
							627	11,2			6,8					
							630	10,1			7,9					
							631	11,7			6,3					
							632	11,7			6,3					
Mélange de fénitrothion à 3 oz i.a./acre	Échantillons prélevés du 2 au 20 mai	671	17,9	26		8,1	633	42,5	26,0	16,5		646	16,4	Pourcentage prévu: 26%		9,6
												648	15,2			10,8
												651	15,3			10,7
												656	14,9			11,1
												657	15,4			10,6
												659	15,5			10,5
												661	15,2			10,8
												663	15,5			10,5
												664	15,8			10,2
												665	19,8			6,2
												1988	17,0			9,0
												1989	17,1			8,9



Pêches
et Environnement
Canada

Fisheries
and Environment
Canada

Service de
protection de
l'environnement

Environmental
Protection
Service

Tableau III
(Suite)

		R I V I È R E - D U - L O U P					M A T A N E					B O N A V E N T U R E				
ÉCHANTILLONNAGE		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)	
PRODUITS	DATE				en excès	en moins				en excès	en moins				en excès	en moins
Mélange de féntrothion à 4 oz i.a./acre	Échantillons prélevés du 3 au 21 mai											647	16,6			17,4
												1985	23,0			11,0
												1986	19,7			14,3
												1987	15,7			18,3
												1991	23,2			10,4
														Pourcentage prévu: 34%		
Mélange de phosphamidon à 2 oz i.a./acre	Échantillons prélevés du 2 au 25 mai	666	9,0			10,0	628	5,7			13,3	652	1,76			17,2
		667	15,2			3,8		4,9			14,1	653	2,54			16,5
		669	19,2		0,2							654	14,3			4,7
		670	19,6		0,6							655	18,6			0,4
		674	14,7			4,3						658	17,9			1,1
		676	18,3			0,7						660	21,0		2,0	
		1958	18,2			0,8						662	18,2			0,8
		3016	13,3			5,7						1990	19,2		0,2	
				Pourcentage prévu: 19%					Pourcentage prévu: 19%			1992	16,4			2,6



Pêches
et Environnement
Canada

Service de
protection de
l'environnement

Fisheries
and Environment
Canada

Environmental
Protection
Service

Tableau III
(Fin et suite)

		R I V I È R E - D U - L O U P					M A T A N E					B O N A V E N T U R E				
ÉCHANTILLONNAGE		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)		A	B	C	Écart (%)	
PRODUITS	DATE				en excès	en moins				en excès	en moins				en excès	en moins
Mélange de Matacil à 1 oz i.a./acre	Échantillons prélevés du 28 mai au 6 juin	1953	9,2	Pourcentage prévu: 9%	0,2	9,8	1984	9,7	Pourcentage prévu: 9%	0,7						
		1957	16,6		7,6		1993	12,1		3,1						
		1960	7,9			1,1	1994	10,3		1,3						
		1962	7,7			1,3	1995	10,9		1,9						
		1963	5,3			3,7	1996	10,0		1,0						

3. DISCUSSIONS DES RÉSULTATS

Lors des analyses des échantillons de phosphamidon, nous avons constaté que l'étalon utilisé dans nos laboratoires s'était détérioré (les résultats obtenus étaient supérieurs à 100%). Etant donné les difficultés rencontrées et les délais nécessaires pour obtenir un nouvel étalon, nous avons décidé d'utiliser comme instrument de comparaison, l'échantillon le plus concentré (échantillon n° 675), censé l'être à 99%. Sur réception du nouvel étalon de phosphamidon, notre hypothèse de travail a été vérifiée et s'est avérée acceptable (l'échantillon n° 675 contenait 95,7% d'ingrédients actifs au lieu de 99%); de plus, un échantillon vérifié au hasard a aussi donné un résultat satisfaisant (l'échantillon n° 674 contenait 15,9% d'ingrédients actifs au lieu de 14,7% mesuré par la première hypothèse).

Compte tenu des marges d'erreur variant entre 1% et 3%, selon la nature et la concentration des produits analysés, aucune déviation majeure n'a été notée à la suite des analyses des concentrés et des composés de phosphamidon et de Matacil. Dans le cas des mélanges de fénitrothion, l'analyse a révélé des concentrations inférieures à celles désirées (voir tableau IV). Une vérification de la quantité des différents liquides utilisés pour composer le fénitrothion à la base de Bonaventure n'a laissé entrevoir

aucune variation par rapport aux quantités prévues (Tableau V). Ces écarts peuvent être dus au comportement de ces mélanges en relation avec les conditions d'utilisation, de manipulation ou de conservation des échantillons.

Tableau IV

Analyses des mélanges de fénitrothion
Bonaventure 1977

DESCRIPTION DES ÉCHANTILLONS	Pourcentage poids/poids mesuré vs pourcentage prévu poids/poids (entre parenthèse)
---------------------------------	---

Mélange de fénitrothion à 3 oz i.a./acre

Échantillons	646	16,4	(26)	concentration
	648	15,2	(26)	moyenne pour
	651	15,3	(26)	les échan-
	656	14,9	(26)	tillons
	657	15,4	(26)	15,47%
	659	15,5	(26)	
	661	15,2	(26)	
	663	15,5	(26)	
	664	15,8	(26)	

Mélange de fénitrothion à 4 oz i.a./acre

Échantillons	647	16,6	(34)	concentration
	1985	23,0	(34)	moyenne pour
	1986	19,7	(34)	les échan-
	1987	15,7	(34)	tillons
	1991	23,2	(34)	19,64%

Tableau V

Quantité de liquide prévue et utilisée pour la
formule des mélanges de fénitrothion
Bonaventure 1977

	Prévue*		Utilisée**	
	gal. É.U.	(% en vol.)	gal. É.U.	(% en vol.)
Insecticide	32 260	(22,1)	32 698	(22,4)
Arotex	37 927	(25,9)	38 304	(26,3)
n° 2	27 688	(18,9)	28 318	(19,4)
n° 4	48 403	(33,1)	46 350	(31,8)

* selon les superficies et les dosages

** selon l'inventaire

GLOSSAIRE DES ABRÉVIATIONS

°C	:	degré centigrade
gal.	:	gallon
lbs	:	livres
h	:	heure
mg	:	milligramme
ml	:	millilitre
min	:	minute
mV	:	milliVolt
ug	:	microgramme (10^{-6} gramme)
ul	:	microlitre (10^{-6} litre)
ng	:	nanogramme (10^{-9} gramme)
%	:	pourcentage ou pour cent
oz i.a.	:	once d'ingrédients actifs
po	:	pouce
pi	:	pied

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

SUNDARAM, K.M.S., Y. Volpé & P.E. Le Compte, 1976, Gas chromatographic Analysis of insecticide formulations and spray mixtures used in Quebec spray program - 1976. File report No. 48, 34 pp.