

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

Herausgeber: Bundesamt für Gesundheit

Band: 68 (1977)

Heft: 3

Artikel: Les résidus de brome dans les denrées alimentaires après utilisation de bromure de méthyle

Autor: Corvi, Cl. / Dallmayr, I. / Meyer, M.

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-982234>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 28.01.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Les résidus de brome dans les denrées alimentaires après utilisation de bromure de méthyle

Cl. Corvi, I. Dallmayr, M. Meyer et J. Vogel

Laboratoire cantonal de chimie, Genève

Introduction

Le bromure de méthyle est un insecticide gazeux utilisé dans la fumigation en vue du stockage de nombreuses denrées: céréales, graines, légumes à gousse, noix, noisettes, graines oléagineuses, fruits secs, épices, fromages de même que le tabac.

Il est également autorisé dans certains pays pour la préparation et la désinfection du sol ou du terreau destiné à la confection des mottes lors de cultures sous serre.

Il présente une haute toxicité pour les insectes, et selon *Page* (1), bien que son pouvoir de pénétration soit très bon, son absorption dans les céréales est moindre que celle des autres gaz insecticides: acide cyanhydrique, oxyde d'éthylène ou chlorpicrine.

Dans le cas d'utilisation du bromure de méthyle, deux types de résidus principaux persistent:

- le fumigant adsorbé comme tel
- du brome inorganique et des dérivés méthylés résultant d'une réaction du gaz avec la substance traitée.

Roehm et al. (2) montrent que le brome retenu après fumigation est entièrement inorganique après quelques jours.

De même, *Desbaumes* et *Deshusses* (3) notent que le bromure de méthyle à l'état gazeux disparaît très rapidement des denrées traitées, à l'exception des fruits secs en coque.

En vertu de l'article 130 de l'Ordonnance fédérale sur les denrées alimentaires, nous avons été amenés à analyser de nombreux échantillons ayant subi un traitement au bromure de méthyle dans les chambres de gazage des ports-francs de Genève. Nous avons ainsi contrôlé deux catégories de denrées: les noix, noisettes et amandes, destinées à l'industrie chocolatière d'une part, et les céréales d'autre part. Nous avons également contrôlé les salades de serre de diverses provenances, en raison de la grande quantité de brome susceptible d'être retenue par la plante lors d'une désinfection du sol par le bromure de méthyle.

Partie expérimentale

Méthode

Du fait de la disparition rapide des résidus de bromure de méthyle adsorbé, nous n'avons recherché que le brome inorganique dans les denrées traitées. Pour cela, nous avons utilisé la méthode de *Heuser et Scudamore* (4): l'échantillon finement divisé est mis en contact en milieu acide avec un mélange d'oxyde d'éthylène (en solution dans l'éther isopropylique) et d'acétonitrile. Le 2-bromoéthanol résultant de l'addition du brome inorganique extrait de la denrée sur l'oxyde d'éthylène est dosé par chromatographie en phase gazeuse dans les conditions suivantes:

- détecteur à capture d'électrons Ni^{63}
- colonne:
 - longueur 2 m
 - remplissage Carbowax 20 M à 10% sur chromosorb W 80/100 mesh
- gaz vecteur: azote 40 ml/minute
- températures:

colonne	110°C
injecteur	180°C
détecteur	250°C
Manifold	180°C

La méthode originale de *Heuser et Scudamore* (4) prévoit une durée d'extraction de 4 heures. Cependant, pour certains lots d'oxyde d'éthylène, nous nous sommes aperçus qu'après ce délai, un produit intermédiaire interférait sur le dosage du bromoéthanol. Nous avons alors suivi la réaction en dosant d'une part l'éthylène glycol résultant d'une réaction concorrente d'hydrolyse de l'oxyde d'éthylène et d'autre part l'interférence dont le temps de rétention était le même que celui du bromoéthanol. Nous voyons sur la figure 1 qu'après 24 heures d'extraction, l'interférence devient faible. Sur un témoin ou en présence de noisettes, nous avons obtenu le même type de courbes. En conséquence, nous proposons dans ce cas de doser le bromoéthanol après un minimum de 24 heures de contact réactifs-denrée.

Il est à noter qu'à la disparition de l'interférence correspond une augmentation de la concentration en éthylène glycol. Dans certains cas (champignons secs), la cinétique de formation de l'éthylène glycol est très ralentie. Il en est de même pour la disparition de l'interférence.

Dispositif de gazage

Les ports-francs de Genève disposent de différents types de cellule de gazage. Les grandes cellules sont utilisées pour le traitement des céréales et la chambre de 60 m³ pour celui de denrées de tonnage moindre (tabacs, noisettes). Les conditions de traitement sont données dans le tableau 1.

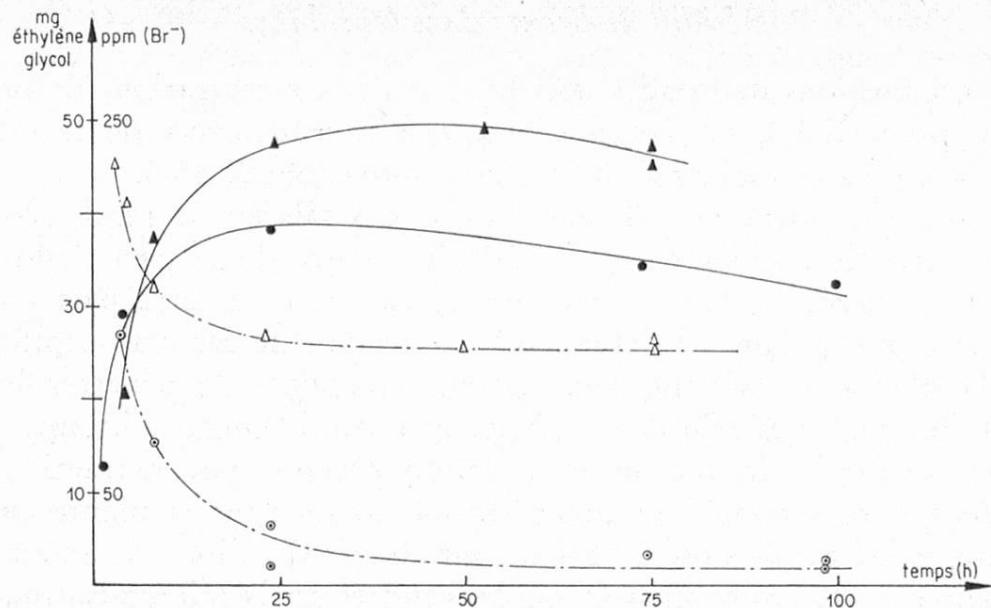


Fig. 1. Evolution de la concentration apparente en bromure et formation d'éthylène glycol en fonction du temps

Concentration apparente en bromure:

○—·—○ dans les réactifs

△—·—△ en présence de noisettes

Ethylène glycol:

●—● dans les réactifs

▲—▲ en présence de noisettes

Tableau 1. Conditions de traitement des denrées alimentaires

	Grande cellule	Petite cellule	Chambre
Volume (m ³)	650	154	60
Bromure de méthyle (kg)*	26	6	3
Temps de contact y compris brassage (h)	48	48	30
Temps d'aération minimum (h)**	8	2	1

* La quantité de bromure de méthyle utilisé est fixe, quel que soit le poids de denrée à traiter.

** Les temps indiqués représentent un minimum. Dans l'usage courant, les durées d'aération sont beaucoup plus importantes: 6 jours pour les grandes cellules, 24 à 48 heures pour la chambre.

Il est d'autre part possible d'alterner la ventilation avec la mise sous vide des cellules pour éliminer plus rapidement le bromure de méthyle résiduel.

Résultats

Dans un premier temps, nous avons vérifié les taux de transformation du bromure en 2-bromoéthanol. La réaction est quantitative dans la gamme de concentration étudiée (de 10 à 1000 ppm de KBr). Puis nous avons appliqué la méthode au dosage du brome dans diverses denrées et dans les salades de serre.

Résidus de brome dans les salades

Sur des échantillons de salades enrichis par des concentrations de bromure de 100 à 1000 ppm (KBr), nous avons obtenu des rendements de transformation bromure-bromoéthanol variant de 89 à 105% (moyenne: 98,5%).

Nous avons également vérifié, dans le cas des salades, le rendement de l'extraction. En effet, le problème est très différent entre d'une part l'adsorption du brome par une denrée traitée en chambre de gazage et d'autre part l'absorption par la plante à partir d'un sol désinfecté. Il faut dans le cas d'absorption de bromure par la plante un solvant d'extraction susceptible de pénétrer intimement dans les cellules végétales afin d'en extraire quantitativement le brome.

Afin de vérifier si la teneur en bromure obtenue par extraction selon la méthode *Heuser* correspond à la concentration totale dans la plante cultivée sur un sol traité, nous avons dosé le brome sur des échantillons de salade soit par extraction directe des bromures, soit sur les cendres après minéralisation complète de la salade selon la méthode *Jaulmes et al.* (5) (en présence d'hydroxyde de sodium et de chaux).

Les résultats consignés dans le tableau 2 montrent que le mélange eau acidi-fiée-acétonitrile permet une extraction quantitative des bromures à partir d'une salade finement divisée.

Tableau 2

Dosage du brome dans la salade par extraction directe ou après minéralisation

Echantillon	Concentration en bromure	
	Par extraction selon Heuser	Par minéralisation puis extraction
Blanc réactifs	20 µg (soit 4 ppm sur salade)	35 µg (soit 7 ppm sur salade)
Témoin 500 µg Br ⁻	501 µg	495 µg
Salade No 221*	170 ppm	165 ppm
Salade No 222	92 ppm	89 ppm
Salade No 223	5 ppm	1 ppm
Salade No 225	333 ppm	368 ppm

* Pour les salades, le blanc des réactifs est déduit des concentrations données.

Les résultats des dosages de bromure dans les salades de serre sont regroupés dans le tableau 3.

Tableau 3. Résidus de brome dans les salades de serre
Répartition des échantillons analysés en fonction de leur teneur en bromure

Origine	Nombre d'échantillons analysés	Répartition selon la concentration en bromure (ppm)				
		≤ 10	10—100	100—200	200—400	≥ 400
France						
— Provence	44	27	11	4	1	1
— Bretagne	27	4	9	9	4	1
— Loire	16	8	4	2	2	—
— Pyrénées	9	9	—	—	—	—
Suisse	32	32	—	—	—	—
Hollande	3	1	—	2	—	—
Belgique	2	—	—	2	—	—
Total	133	81	24	19	7	2

Etude de la rétention du brome inorganique dans les denrées alimentaires

Nous avons contrôlé des échantillons prélevés dans le commerce, de traitement antérieur inconnu, ainsi que des denrées ayant subi un gazage au bromure de méthyle dans les cellules à gaz de Genève. Les résultats sont donnés dans le tableau 4.

Rétention du brome sur les noisettes (sans coques)

Dans le cas des noisettes, les concentrations trouvées en résidus de brome sont nettement supérieures aux tolérances suisses. Nous avons mesuré la concentration résiduelle dans certains échantillons gazés dans la chambre de 60 m³, plusieurs mois après traitement (voir tableau 5): la concentration en bromure fixé reste stable.

Dans le cas de fèves de cacao conservées au laboratoire et traitées dans les mêmes conditions plusieurs années auparavant, nous avons encore décelé des teneurs de 48 et 18 ppm de bromure 3 et 5 ans après le traitement.

Sur le lot de noisettes 647, nous avons suivi la décroissance de la concentration résiduelle en bromure en fonction du temps (Fig. 2), en tenant compte de la perte éventuelle de poids par dessèchement. Après une légère décroissance les premiers jours, la teneur en bromure reste stable.

Cette stabilité et l'importance des résidus dans les noisettes ont été relevées par *Laug* (6) pour qui, les fromages et noisettes présentent, probablement du fait de leur teneur élevée en matière grasse, de fortes concentrations en bromure après fumigation.

De même, *Gibich* et *Pedersen* (7) notent une relation entre les taux de protéines ou de matières grasses et la concentration en bromure après fumigation du

Tableau 4. Résidus de brome inorganique dans diverses denrées

Nature de la denrée	Tolérances suisses (ppm)	Traitement* des échantillons	Nombre d'échantillons analysés	Concentration en bromure (ppm)
<i>Céréales</i>				
Orge	50	P G	2 5	2-5 37-28-17-25-36
Blé	50	P G	12 11	12-5-13-65-4-0-5-13-70-5-13-43 46-41-51-41-56-33-39-44-56-57-34
Aliments pour enfants	—	P	3	2-13-300
Préparations diverses	—	P	8	29-13-11-5-10-4-5-2
<i>Fruits secs</i>				
Pommes	30	P	2	23-0
Abricots	30	P	2	0-0
Figues	250	P	2	11-8
Raisins	100	P	3	0-0-3
Noisettes	30	P G	14 16	52-0-0-2-82-0-7-8-4-37-417-4-0 70-62-103-120-115-120-91-129- 121-143-170-98-113-116-120-135
Amandes	30	P	10	6-6-50-43-48-46-45-55-101-47
<i>Divers</i>				
Chocolat	—	P	6	2-0-1-5-3-0
Fèves de cacao	—	G	8	20-42-28-24-48-18-26-40
Beurre de cacao	—	P	6	0-0-0-0-0-1
Champignons secs	—	P G	2 1	33-100 300
Tabacs	—	P	3	286-163-148

* G = échantillon gazé au bromure de méthyle

P = échantillon prélevé dans le commerce — Traitement antérieur inconnu

blé dur: la teneur en résidus augmente en fonction de la richesse en protéines ou en lipides des fractions de moutures.

Cependant, nous avons analysé, après extraction au soxhlet, l'huile de noisettes traitées: la matière grasse (60%) ne contient pas trace de bromure, tandis que la substance dégraissée contient tout le bromure initialement présent dans le lot de noisettes traitées.

Tableau 5. Résidus de brome après traitement de noisettes au bromure de méthyle

Echantillon	Concentration en bromure (ppm)		
	Avant gazage	8 jours après gazage	Résiduelle
647	inconnue	135	115 après 2 mois
661	inconnue	170	103 après 1 mois
662	inconnue	143	125 après 1 mois
663	inconnue	125	115 après 8 mois
669	17	120	—
670	4	91	—
688	0	100	—

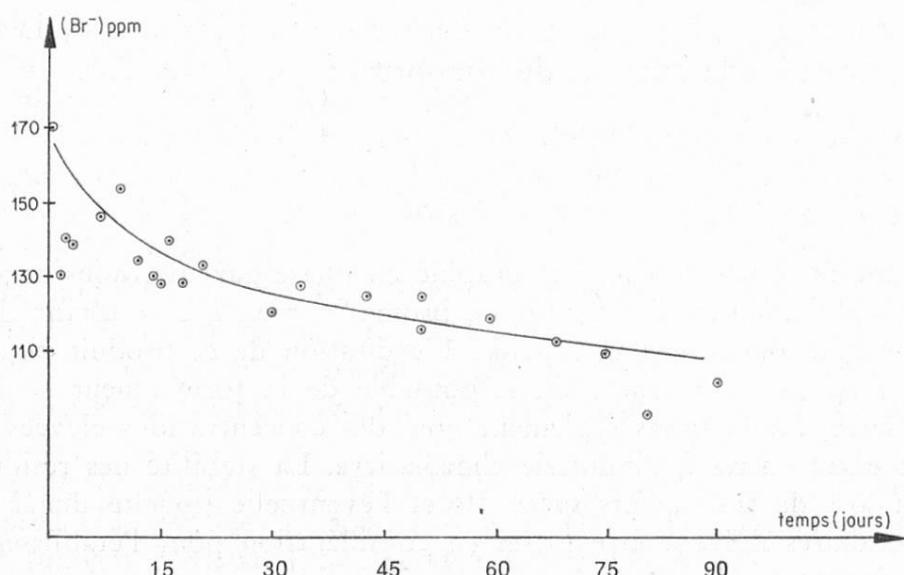


Fig. 2. Concentration en brome résiduel dans les noisettes en fonction du temps

Nous avons également vérifié par chromatographie en phase gazeuse que la composition des acides gras déterminée selon la méthode *Hadorn et Zürcher* (8) ne présente aucune différence avant et après fumigation.

Ceci nous laisse supposer que la teneur élevée en bromure résiduel dans les produits riches en matière grasse est due essentiellement à une rétention prolongée du fumigant avant sa transformation en brome.

Diverses huiles de compositions très différentes en acides gras insaturés (tournesol, lin, paraffine, noix, noisettes) ont été gazées dans les conditions habituelles (chambre de 60 m³). Aucune ne contient de résidus inorganiques de brome.

Conclusion

Au vu de nos résultats, il apparaît que les tolérances suisses ne sont pas toujours respectées en ce qui concerne les céréales et les fruits secs. De plus, nous obser-

vons un effet additif sur les résidus par des gazages consécutifs: *Getzendorfer* (9) préconise une analyse préalable au traitement afin de s'assurer que les résidus après fumigation seront conformes à la législation.

Une autre solution consisterait à réviser les normes après étude toxicologique. En effet, selon *Winteringham* (10, 11), les dérivés méthylés formés lors de la réaction du bromure de méthyle sur les acides aminés tels que cystéine, méthionine, histidine, ainsi que le brome inorganique résiduel ne présentent pas de propriétés toxiques. De même, *Flinn* (12) déclare que les concentrations en bromure inférieures à 500 ppm dans l'alimentation sont sans danger. Il y a cependant (*Winteringham* (10)) formation de méthanol par hydrolyse du bromure de méthyle adsorbé.

Si les données toxicologiques ne permettent pas un relèvement des normes actuelles, il serait nécessaire d'envisager des conditions de travail mieux contrôlées pour diminuer la teneur en résidus bromés sans compromettre pour autant l'efficacité du traitement. En effet, cette teneur en résidus dépend de la composition chimique, des caractères physiques de la denrée traitée ainsi que de la température, du degré d'humidité, de la durée et de l'importance du traitement.

Résumé

A l'aide d'une méthode de chromatographie en phase gazeuse, nous avons dosé, dans diverses denrées alimentaires, les résidus de brome inorganique résultant de l'emploi de bromure de méthyle comme gaz insecticide. L'utilisation de ce produit pour la désinfection des sols en culture maraîchère est responsable de la forte teneur en bromure dans les salades de serre. Nous avons également noté des concentrations élevées dans les noisettes destinées entre autres à l'industrie chocolatière. La stabilité des résidus, les risques d'accumulation lors de traitements successifs et l'éventuelle toxicité due à la formation de dérivés secondaires doivent être prises en considération pour l'établissement de tolérances commerciales.

Zusammenfassung

Wir haben mit Hilfe der Gaschromatographie verschiedene Lebensmittel auf ihre Rückstände von anorganischem Brom untersucht, das auf die Anwendung des Insektizides Methylbromid zurückzuführen ist. Die Anwendung dieses Produktes ist für den hohen Gehalt an Bromid in Treibhaussalaten verantwortlich. In Haselnüssen, die unter anderem für die Schokoladeindustrie bestimmt sind, haben wir auch hohe Konzentrationen an Bromid festgestellt. Die Stabilität der Rückstände, die Gefahr einer Akkumulation durch aufeinanderfolgende Behandlungen sowie eine mögliche Giftigkeit eines entstehenden Nebenproduktes sind für die Festlegung von Handelstoleranzen zu beachten.

Summary

Inorganic bromine residues after methyl bromide fumigation were quantitatively determined in food by gas chromatography. Methyl bromide gas used to disinfect the soil of greenhouses is responsible for the high content of bromide found in salads.

Hazelnuts used by the chocolate industry were also highly contaminated. When establishing residue tolerances, or when reviewing treatment conditions, one should consider therefore the stability of the residues, the risk of product accumulation due to successive treatments and the possible toxicity of derivatives formed.

Bibliographie

1. *Page, A. B.*: Assorbimento del bromuro di metile da parte del frumento. *Tecnica Molitoria* 67—69 (1955).
2. *Roehm, L. S., Shrader, A. and Stenger, V. A.*: Bromide residues in cereals fumigated with methyl bromide. *Cereal Chem.* **19**, 235—242 (1942).
3. *Desbaumes, P. et Deshusses, J.*: Dosage du bromure de méthyle absorbé dans les denrées traitées par cet insecticide. *Trav. chim. aliment. hyg.* **47**, 550—561 (1956).
4. *Heuser, S. C. and Scudamore, K. A.*: Selective determination of ionised bromide and organic bromides in foodstuffs by gas-liquid chromatography with special reference to fumigant residues. *Pestic. Sci.* **1**, 244—249 (1970).
5. *Jaulmes, P., Brun-Cordier, S. et Cabanis, J.-C.*: Teneur naturelle des vins en brome. *Trav. soc. pharm. Montpellier* **20**, 84—92 (1960).
6. *Laug, E. P.*: Bromide residues in foodstuffs. Volatile and nonvolatile residues following experimental exposure to methyl bromide. *Ind. Eng. Chem.* **33**, 803—805 (1941).
7. *Gibich, J. and Pedersen, J. R.*: Bromide levels in mill fractions of unfumigated and fumigated wheat. *Cereal. Sci. Today* **8**, 345—354 (1963).
8. *Hadorn, H. und Zürcher, K.*: Die Fettsäuren-Verteilung pflanzlicher Öle und Fette. *Mitt. Gebiete Lebensm. Hyg.* **58**, 351—384 (1967).
9. *Getzendaner, M. E.*: Bromide residues from methyl bromide fumigations of cocoa beans, and processed fractions from fumigated beans. *J. Agr. Food Chem.* **14**, 56—58 (1966).
10. *Winteringham, F. P., Harrison, A., Bridges, R. G. and Bridges, P. M.*: The fate of labelled insecticide residues in food products. II — The nature of methyl bromide residues in fumigated wheat. *J. Sci. Food Agr.* **6**, 251—261 (1955).
11. *Winteringham, F. P.*: The fate of labelled insecticide residues in food products. IV — The possible toxicological and nutritional significance of fumigating wheat with methyl bromide. *J. Sci. Food Agr.* **6**, 269—274 (1955).
12. *Flinn, F. B.*: The appearance of blood bromide after oral ingestion. *J. Lab. Clin. Med.* **26**, 1325—1329 (1941).

Laboratoire cantonal de chimie
Quai Ernest-Ansermet 22
CH-1205 Genève