

# Dosage du perchloréthylène dans les fruits traités par cet hydrocarbure

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

Objektyp: **Article**

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

Band (Jahr): **46 (1955)**

Heft 3

PDF erstellt am: **29.06.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983090>

## **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.

# Dosage du perchloréthylène dans les fruits traités par cet hydrocarbure

Par *J. Deshusses* et *P. Desbaumes*  
(Laboratoire cantonal de Chimie, Genève)

Bien que les arbres fruitiers soient traités par des produits anticryptogamiques, on constate cependant que les traitements faits durant la période de végétation ne suffisent pas toujours à empêcher le développement tardif de maladies cryptogamiques sur les fruits stockés. De plus, on sait combien la conservation des fraises et des framboises est particulièrement délicate en raison de la rapidité avec laquelle ces fruits sont envahis par des moisissures.

Ces maladies cryptogamiques causent donc des pertes souvent élevées qu'on s'efforce de réduire au minimum en traitant les fruits par des anticryptogamiques. Les traitements usuels se font avec des produits liquides ou pulvérulents mais des expériences sont tentées actuellement pour créer une méthode dans laquelle la substance active agit à l'état gazeux. C'est ainsi que *Sharvelle* et *Vandermark*<sup>1)</sup> ont signalé en 1952, l'efficacité du perchloréthylène et du 1, 1,2-trichloréthylène. Aux concentrations de 1/4000 et 1/10 000, les vapeurs de ces hydrocarbures suppriment le développement du *M. fructicola* (Wint.) et celui du *Rhizopus* sp.

Si le traitement anticryptogamique et insecticide par des hydrocarbures chlorés devait entrer dans la pratique de l'industrie fruitière, il deviendrait nécessaire pour nos laboratoires de posséder une méthode de dosage des hydrocarbures halogénés qui restent, après une fumigation, fixés à l'état de trace dans les fruits.

Notre attention a été récemment attirée par une note de *Mapes* et *Shrader*<sup>2)</sup> sur le dosage du perchloréthylène fixé dans les fraises après une fumigation de ces fruits à cet hydrocarbure.

La méthode suivie par ces auteurs consiste à extraire d'abord le perchloréthylène des fruits au moyen d'éther. Ce solvant, additionné d'éthylbenzène, est évaporé. Le résidu de l'évaporation est brûlé dans une bombe sous pression d'oxygène et l'ion chlore est finalement dosé par néphélométrie. Ce mode opératoire a permis à *Mapes* et *Shrader* de retrouver 83,8 à 102,7 % du perchloréthylène ajouté expérimentalement aux fraises.

La méthode de *Mapes* et *Shrader* nous ayant paru longue et peu sûre, nous avons appliqué au dosage du perchloréthylène dans les fruits, la méthode que nous avons créée pour doser le tétrachlorure de carbone dans le blé traité par cet insecticide<sup>3)</sup>, les hydrocarbures halogénés fixés dans le café sans caféïne<sup>4)</sup>, et pour doser les vapeurs de trichloréthylène<sup>5)</sup>, de perchloréthylène et de tétrachlorure de carbone<sup>6)</sup> dans l'atmosphère.

Cette méthode qui nous avait donné d'excellents résultats est fondée sur la décomposition thermique des hydrocarbures suivie du dosage de l'acide halogéné issu de cette décomposition. Les expériences que nous relatons plus bas montrent

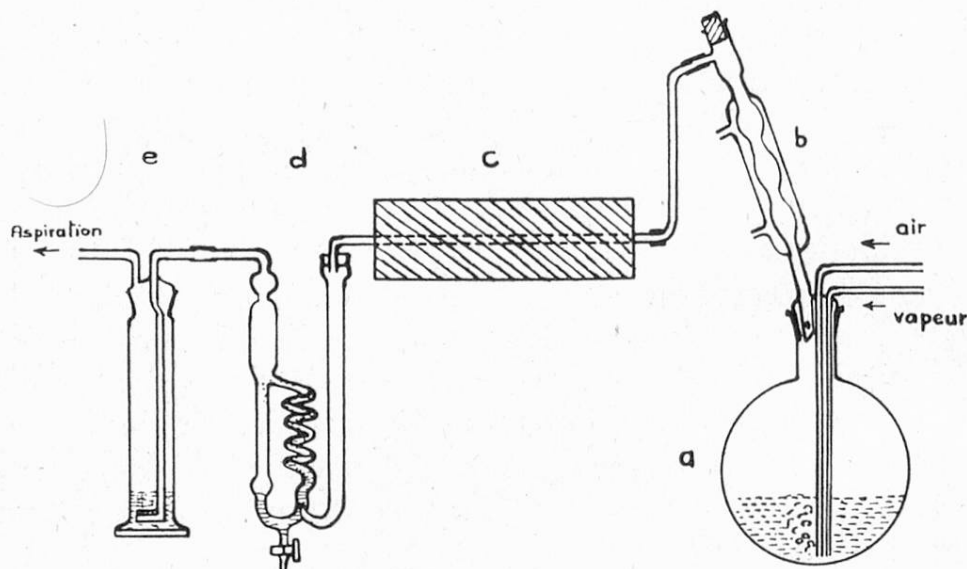
qu'elle est applicable au dosage du perchloréthylène fixé dans les fruits, elles étendent donc le champ d'application de notre méthode.

### Réactifs

### Mode opératoire

- Solution de carbonate de sodium à 1 % additionnée de 0,5 % de  $As_2O_3$ , et de 0,5 % de Triton X 100 (corps tensio-actif non ionique). Pour empêcher la formation de mousse durant le passage des bulles d'air, une goutte de silicone est ajoutée à la solution;
- Solution d'acide nitrique à 10 %;
- Solution de diphénylcarbazone à 0,1 % dans de l'alcool à 96°;
- Solution de nitrate mercurique établie de façon que 1 ml = 1 mg Cl.

### Appareil



Le schéma complet de notre appareil a été publié dans un précédent travail. Nous avons adopté pour nos expériences le même appareil mais sa mise en marche et son arrêt ont été rendus automatiques. Seul le ballon (a) a subi une légère modification. Ce ballon, en verre pyrex, a une contenance d'un litre. Son col est fermé par un bouchon de verre rodé par lequel passent 2 tubes, l'un amène la vapeur d'eau, l'autre de l'air tiré à l'extérieur du bâtiment et purifié par passage à travers un gel de silice puis par barbotage dans une solution acide de nitrate d'argent. Le bouchon de verre du ballon (a) porte en outre, un réfrigérant (b) légèrement incliné. Le tube inférieur du réfrigérant est percé d'un petit trou. Ce dispositif facilite l'écoulement des gouttelettes d'eau et le passage de l'air.

Le tube latéral du réfrigérant est relié à un tube de quartz (longueur 35 cm, diamètre 7 mm) chauffé sur une longueur de 20 cm dans un four électrique (c) porté à 900°—1000°. Ce tube de quartz, à la sortie du four, est coudé et s'engage dans un absorbeur.

Un absorbeur hélicoïdal (d) et un absorbeur à plaque filtrante (e) chargés chacun de 8 ml de la solution de carbonate de sodium, assurent l'absorption de l'acide chlorhydrique issu de la pyrolyse du perchloréthylène. Le premier appareil absorbe plus de 90 % de l'acide chlorhydrique.

### Dosage

Introduire dans le ballon (a), 100 ml d'eau distillée et 50 g (ou 100 g) de fruits. Le four électrique ayant été porté à 900°—1000°, mettre en marche l'aspiration en la réglant de façon que la vitesse du courant d'air soit de 5 litres/heure.

Chauffer le ballon (a) puis introduire la vapeur d'eau. Régler le courant de vapeur d'eau pour que l'eau se condense entièrement dans le réfrigérant. Terminer les opérations après 1.30 h.

Verser les solutions contenues dans les 2 absorbeurs dans un bécher de 200 ml, rincer les absorbeurs et amener la solution à pH 3 au moyen de la solution d'acide nitrique à 10 %.

Titrer le ion chlore au moyen de la solution de nitrate mercurique en présence de 1 ml de la solution de diphénylcarbazone. Calculer à partir du chlore trouvé la quantité de perchloréthylène en utilisant le facteur 1,169.

### Résultats

Dans une première série d'expériences, nous avons étudié l'entraînement du perchloréthylène. Nous avons pesé une quantité déterminée de perchloréthylène dans un tube capillaire. Ce tube est introduit dans le ballon (a) chargé de 50 ml d'eau. Les opérations et l'analyse sont conduites comme il est indiqué plus haut. Nous avons obtenu les résultats suivants:

Perchloréthylène pesé mg	Perchloréthylène trouvé mg	Perchloréthylène pesé mg	Perchloréthylène trouvé mg
13,2	13,2	19,6	19,4
13,2	13,1	21,0	20,7
14,9	14,9	21,9	21,7
16,5	16,1	23,9	23,4
17,2	17,2	24,7	25,0

Dans une seconde série d'expériences, le trichloréthylène a été introduit dans le ballon (a) contenant 50 ml d'eau et 50 g de fraises.

Nous avons obtenu les résultats suivants:

Perchloréthylène pesé mg	Perchloréthylène trouvé mg
21,5	21,7
26,6	26,6
18,8	18,7
22,5	22,8



Notre méthode est donc plus précise que celle de *Mapes* et *Shrader*. Nous obtenons en moyenne 99,94 %, l'écart type fm =  $\pm 1,13$ , écart moyen Fm =  $\pm 0,292$ .

Nous avons ensuite procédé à une série d'expériences de fumigation de divers fruits à la vapeur de trichloréthylène. Dans un ballon d'une capacité de 20 litres, nous avons versé dans le fond du ballon 2 g de perchloréthylène, les fruits sont suspendus au centre du ballon dans un treillis métallique. Un ventilateur assure la répartition uniforme des vapeurs de perchloréthylène dans le ballon. Le col du ballon est fermé au moyen d'un bouchon de caoutchouc recouvert d'une feuille d'aluminium. La durée de contact a été dans toutes nos expériences de 14 heures.

Les fruits sont alors retirés du ballon; l'échantillon est immédiatement prélevé pour l'analyse; le restant des fruits est étalé de façon à favoriser le dégorgement du perchloréthylène des fruits. Des échantillons sont prélevés après 2, 4 ... 120 heures d'aération.

Voici nos résultats:

Fruits	Echantillons prélevés après aération heures	Perchloréthylène fixé dans les fruits mg/kg
Fraises	0	280
	2	54
	4	46,6
	6	40
	24	11,6
Raisins genre Malaga	0	644
	2	480
	4	274
	6	240
	24	230
	72	111
	120	76
Mandarines	0	790
	2	410
	4	370
	8	300
	24	258
	48	216
	72	158
	120	88

On constate donc, selon les fruits, une différence très nette de l'absorption.

Les fruits qui présentent une pellicule recouverte d'une cire, ceux qui ont une écorce contenant des huiles essentielles absorbent davantage de perchloréthylène que les fraises.

La disparition du perchloréthylène de ces fruits, qui doit évidemment dépendre dans une certaine mesure de la température ambiante est beaucoup plus lente que pour les fraises.

Nous avons eu alors la curiosité d'analyser des fruits étrangers prélevés dans le commerce pour constater s'ils ne contenaient pas des hydrocarbures halogénés volatils.

Nous avons analysé des fraises et des framboises surgelées, des prunes sèches, des raisins et des abricots secs de Californie, des raisins secs d'Espagne, des bananes ainsi que des ananas d'Hawaï en boîtes. Dans aucun de ces fruits, nous n'avons trouvé la moindre trace d'un hydrocarbure halogéné.

### *Résumé*

1. Nous avons mis au point une méthode de dosage du perchloréthylène dans les fruits. La méthode consiste à entraîner l'hydrocarbure par un courant d'air puis à décomposer le perchloréthylène à haute température. L'acide chlorhydrique issu de la décomposition est titré par une solution de nitrate mercurique.
2. Nous avons étudié la rétention des vapeurs de perchloréthylène par les fruits (fraises, raisins, mandarines).
3. Nous avons analysé des fruits frais prélevés dans le commerce et des fruits secs étrangers; dans aucun nous n'avons pu déceler la présence d'un hydrocarbure halogéné volatil.

### *Zusammenfassung*

1. Es wurde eine Methode zur Bestimmung von Perchloraethylen in Früchten ausgearbeitet. Sie besteht darin, dass der Chlorkohlenwasserstoff durch einen Luftstrom weggeführt und bei hoher Temperatur zersetzt wird. Die entstehende Salzsäure wird mit einer Quecksilbernitrat-Lösung titriert.
2. Es wurde die Retention von Perchloraethylen-Dämpfen durch Früchte (Erdbeeren, Trauben, Mandarinen) überprüft.
3. Es wurden frische Früchte aus dem Handel, sowie fremde Trockenfrüchte untersucht; in keinem Falle konnten flüchtige Halogen-Kohlenwasserstoffe nachgewiesen werden.

### *Summary*

Description of a method for the determination of perchlorethylene in fruits. The chlorinated hydrocarbon is removed by a stream of air, decomposed at a high temperature and the resulting HCl is titrated with a mercury nitrate solution.

Fresh as well as foreign dried fruits were examined by this method and found exempt from any volatile chlorinated hydrocarbons.

### *Littérature*

- 1) *Vandermark et Sharvelle*, Science, **115**, 149 (1952)  
*Sharvelle et Vandermark*, Phytopatology, **42**, (1), 19 (1952).
- 2) *Mapes et Shrader*, Journ. agricult. and Food chem. février 1954, page 202
- 3) *Deshusses et Desbaumes*, ces Travaux **41**, 221, (1950).
- 4) *Deshusses et Desbaumes*, ces Travaux **41**, 381, (1950).
- 5) *Deshusses et Desbaumes*, ces Travaux **43**, 343, (1952).
- 6) *Deshusses et Desbaumes*, Bulletin de l'Institut National Genevois **56**, 181 (1953).