

Zeitschrift: Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène
Band: 47 (1956)
Heft: 2

Artikel: La rétention de l'acide cyanhydrique par les céréales et farines
Autor: Desbaumes, P. / Deshusses, J.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-983958>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. 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. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

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. [Voir Informations légales.](#)

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. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 19.10.2024

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

La rétention de l'acide cyanhydrique par les céréales et farines

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

Les deux opérations que nécessite une désinsectisation d'un moulin, mise sous gaz des installations puis aération des locaux, doivent être assez courtes pour que l'interruption de l'activité du moulin ne porte pas préjudice à l'entreprise.

Dans ces conditions, les céréales et farines traitées par un insecticide gazeux, par l'acide cyanhydrique notamment, peuvent-elles satisfaire à l'exigence de l'article 130 de l'Ordonnance réglant le commerce des denrées alimentaires du 26 mai 1936 qui prévoit que l'autorisation de traiter les céréales par des insecticides toxiques, n'est accordée «qu'à la condition que l'opération terminée, les céréales ou la farine ne contiennent plus aucune trace des produits employés».

Cependant, une note contenue dans le Manuel suisse des denrées alimentaires atténue fortement la sévérité de cet article 130: une teneur en acide cyanhydrique de 1 mg pour 100 g ne donne pas lieu à une contestation. Cette note n'est d'ailleurs valable que pour les céréales et les farines.

Il y a donc contradiction entre l'ODA et le Manuel. Si l'article 130, de l'ODA, nous paraît trop sévère en ce qui concerne l'acide cyanhydrique, le Manuel, lui, est peut-être trop libéral sur ce point.

Bien que la cyanhydrisation des denrées alimentaires ait perdu de son importance par suite de l'emploi d'autres insecticides gazeux, celui du bromure de méthyle en particulier, nous avons cependant repris le problème de la rétention de l'acide cyanhydrique dans les céréales pour nous rendre compte qu'elle devrait être la durée d'aération des denrées traitées pour qu'elles puissent satisfaire à l'article 130 de l'ODA.

La littérature est riche en travaux concernant la rétention de l'acide cyanhydrique dans les denrées alimentaires, car cette question attira très tôt l'attention des hygiénistes.

De 1898 à 1920, malgré les nombreux mémoires parus, le problème de la rétention était loin d'être résolu.

Ce n'est qu'en 1923, que le mémoire de *Griffin, Neifert, Perrine et Duckett*¹⁾, apporta enfin des renseignements précis.

Utilisant la méthode de Viehover et John pour doser l'acide cyanhydrique, ces chimistes montrèrent que les semences absorbent peu d'acide cyanhydrique et le libèrent assez rapidement pour qu'après 4 jours d'aération, elles n'en contiennent plus que 5 ppm alors que les farines, après ce laps de temps ou, au plus, après une semaine, n'en contiennent plus.

Ce travail expérimental fut complété, l'année suivante, par celui de *Griffin* et *Back* ²⁾. Les recherches systématiques de ces auteurs portent sur la fumigation des fruits secs, du cacao, du chocolat, du fromage, de la charcuterie, etc.

Tous les fruits étudiés (pommes, poires, abricots, prunes, raisins, figues, etc.) retiennent encore une faible proportion d'HCN 3 mois après le traitement (5 ppm pour les pêches, 4 ppm pour les pommes). Le cacao et les framboises ont un pouvoir de rétention très élevé. Trois mois après la fumigation des framboises, ces fruits contiennent encore 22 ppm d'acide cyanhydrique.

En Allemagne, de 1924—1927, *Buttenberg* et ses collaborateurs ³⁾ ont étudié le traitement des denrées alimentaires les plus diverses, par l'acide cyanhydrique, mais nous ne retiendrons pas leurs conclusions car l'acide cyanhydrique retenu par les denrées est dosé après une aération de ces denrées qui ne dépasse pas 24 heures. Cependant, dans le cas de bananes sèches, ils ont constaté qu'après 7 jours d'aération, elles retenaient encore 3,8 mg⁰/o d'acide cyanhydrique.

Plus récemment, *Skokow* ⁴⁾ a comparé l'absorption de l'acide cyanhydrique par les fruits à peau mince (framboises), à peau d'épaisseur moyenne (pommes) ou à coque épaisse (noix). L'absorption du gaz cyanhydrique par les citrons et les oranges a fait l'objet des expériences de *Byron* ⁵⁾, de *Sinclair* et *Lindgreen* ⁶⁾.

Les conclusions du mémoire de *Fedotov* ⁷⁾ sont particulièrement intéressantes. Il a constaté que certaines denrées ont un pouvoir d'absorption très élevé (tabac, thé, café, poivre, oignons secs) et que même après une aération de 9 mois, ces denrées contiennent encore des traces importantes d'acide cyanhydrique.

Signalons enfin, dans ce domaine les travaux de *Lubatti* ⁸⁾ fondés sur une technique très originale.

La première difficulté que nous avons dû surmonter a été le choix d'une méthode de dosage de l'acide cyanhydrique. Nous avons écarté celle qui figure dans le Manuel suisse des denrées alimentaires car elle nous a paru trop peu sensible pour le but que nous voulions atteindre. Éliminant, après une étude préliminaire, les méthodes où l'acide cyanhydrique est transformé en bleu de Prusse ou en bromure de cyanogène ¹⁰⁾, notre choix s'est finalement porté sur la méthode de dosage colorimétrique à la phénolphtaline utilisée par *Robbie* et *Leinfelder* ¹¹⁾ pour le dosage de l'acide cyanhydrique dans l'air.

Dosage colorimétrique de l'acide cyanhydrique dans les graines et dans les farines

Principe:

L'acide cyanhydrique contenu dans une denrée est chassé par de la vapeur d'eau et un courant d'air. Les vapeurs d'eau étant retenues dans un réfrigérant, l'air entraîne l'acide cyanhydrique dans un absorbeur contenant une solution incolore de phénolphtaline. Sous l'action combinée de l'acide cyanhydrique et d'un sel de cuivre, la phénolphtaline se transforme en phénolphtaléine rose.

Solutions:

1. solution tampon. Dissoudre 1,8 g de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans 1 litre d'eau distillée.
2. solution de KOH à 0,1 %.
3. solution de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ à 0,01 %.
4. solution alcoolique de phénolphtaline à 0,5 %.

Réactif:

Ajouter 1 ml de la solution de phénolphtaline à 99 ml de la solution de sulfate de cuivre.

Préparation de la phénolphtaline

Dissoudre 10 g de phénolphtaléine dans 200 ml de KOH à 10 %. Ajouter petit à petit à la solution de la poudre de zinc jusqu'à décoloration. Chauffer au bain-marie jusqu'à dissolution complète du zinc. Filtrer sur laine de verre puis acidifier le filtrat avec de l'acide chlorhydrique concentré. Laisser refroidir et recueillir le précipité sur un filtre de Buchner. Laver la substance plusieurs fois avec de l'eau distillée. Recristalliser deux fois la phénolphtaline dans de l'alcool bouillant. Sécher la phénolphtaline sous le vide. Point de fusion: 225° .

Conserver la phénolphtaline et sa solution alcoolique dans un frigo.

Appareil

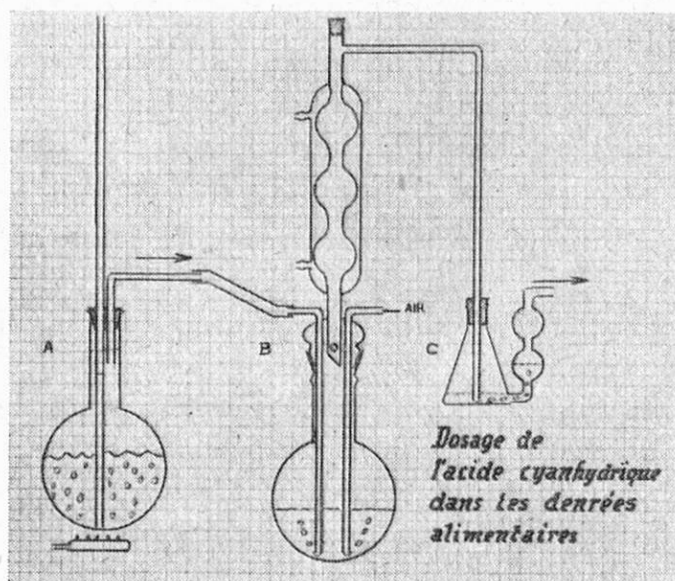


Figure 1

La figure I nous dispense de décrire en détail notre appareil. Le ballon a une contenance de 1 litre, il est fermé par un bouchon en verre par lequel passe le réfrigérant et 2 tubes amenant l'un la vapeur d'eau, l'autre de l'air privé de CO_2 aspiré par une trompe à eau.

Mode opératoire

Introduire dans le ballon 10 à 50 g de substance, 5 g d'acide tartrique et 100 ml d'eau. Il est avantageux, si la substance a tendance à produire de la mousse, d'ajouter encore 1 goutte d'un anti-moussant.

Verser dans l'absorbeur 25 ml de solution tampon et 10 ml de réactif. Ouvrir le robinet d'arrivée de la vapeur d'eau en réglant de débit de façon à obtenir une ébullition rapide et une distillation de $\frac{1}{2}$ litre d'eau environ en une heure, mais en prenant la précaution que la vapeur se condense entièrement dans le réfrigérant.

En même temps, faire passer dans le ballon un courant d'air privé de CO_2 à la vitesse de 5 litres/heure. Après 1 h $\frac{1}{2}$, de marche, interrompre le courant de l'eau dans le réfrigérant en détachant le tuyau d'arrivée pour priver le réfrigérant de son eau. Détacher de l'appareil le flacon absorbeur, sans interrompre le courant d'air et de vapeur, lorsque les premières gouttelettes d'eau provenant de la condensation de la vapeur parviennent au flacon laveur; stopper le courant d'air et de vapeur d'eau.

Transvaser le contenu de l'absorbeur dans un ballon jaugé de 50 ml, 100 ou 200 ml selon la quantité présumée d'acide cyanhydrique qui a distillé.

Rincer l'absorbeur avec 10 ml de KOH 0,1 %, puis quelques gouttes d'eau qui sont employées à ajuster la solution au volume choisi; laisser la solution au repos pendant 15 minutes. Faire la lecture au photolorimètre.

Nous utilisons le photolorimètre Unicam, longueur d'onde 5500 Å, cuve de 1 cm³.

Etablissement de la courbe de référence

Solution de KCN. Dissoudre 0,243 g de KCN dans 1 litre d'eau distillée. Titrer cette solution au moyen de nitrate d'argent selon la méthode décrite par Charlot¹²⁾.

Diluer la solution mère de façon à obtenir une solution renfermant 5 gammas d'acide cyanhydrique par ml.

Dans une série de ballons jaugés de 50 ml, introduire 25 ml de solution tampon, 10 ml de réactif et des quantités croissantes de la solution diluée d'acide cyanhydrique correspondant à 5-10-15 50 gammas d'acide cyanhydrique. Ajouter dans chaque ballon, 10 ml de KOH 0,1 % et compléter au volume. Laisser au repos pendant 15 minutes. Etablir la courbe au photolorimètre, cuve 1 cm³, longueur d'onde 5500 Å.

Vérification de la méthode

Pour vérifier notre méthode de dosage par entraînement de l'acide cyanhydrique dans un courant d'air, nous avons d'une part dosé directement, par colorimétrie, l'acide cyanhydrique contenu dans un volume déterminé de la solution diluée de cyanure de potassium et introduit, d'autre part, un même volume de

solution diluée dans le ballon de notre appareil et dosé l'acide cyanhydrique recueilli après entraînement par un courant d'air.

Les résultats obtenus sont les suivants:

HCN gammas	HCN gammas retrouvés
60	58,2
60	59,4
60	62,0
60	57,0
40	39,5
40	39,0
40	37,0
40	40,5
40	38,5
30	31,8
25	24,6
20	21,3
15	15,2
10	9,1
10	9,3

La méthode permet en moyenne de récupérer 98,4 % de l'acide cyanhydrique théorique.

Les résultats ne sont pas modifiés si ces mêmes expériences se font en présence de farine ainsi que le montrent les expériences suivantes:

HCN gammas	HCN gammas retrouvés
40	39,2
40	38,8
40	39,0
20	19,6

Rétention de l'acide cyanhydrique par les céréales et farines après désinsectisation au zyklon

Un moulin de la région genevoise a été désinsectisé au gaz zyklon le 13 mai 1955 à 17 heures. L'opération se termina le 15 mai à 18 heures.

Le 16 et le 20 mai, le 18 juin, nous avons prélevé dans des sacs de toile ou de papier, stockés dans ce moulin, des échantillons de céréales et de farines.

Le dosage de l'acide cyanhydrique dans ces échantillons a été exécuté selon la méthode que nous avons exposée plus haut.

Ces échantillons ont été ensuite conservés soit dans des sacs de papier, soit dans des bocaux de verre à couvercle métallique, se vissant sur le bocal. Les échantillons ont été analysés de 1 à 140 jours après le prélèvement dans le moulin.

Nous résumons dans le tableau ci-après les résultats de ces dosages:

Tableau 1

Produit prélevé	Date du prélèvement	Echantillon contenu dans
Farine blé mi-blanche	16 mai	bocal
Maïs	16 mai	bocal
Blé	16 mai	bocal
Farine blé mi-blanche	20 mai (centre du sac)	sac de papier
Maïs	20 mai (centre du sac)	sac de papier
Blé dénaturé	20 mai (centre du sac)	sac de papier
Farine blé fleur (en sac de papier)	20 mai	sac de papier
Farine	20 mai	sac de papier
Farine	20 mai	sac de papier
Blé	18 juin	bocal
Maïs	18 juin	bocal
Farine de fève	18 juin	bocal

Ce tableau montre clairement que les denrées prélevées dans des sacs stockés dans le moulin au moment de la désinsectisation, contiennent encore 1 jour après l'aération qui a suivi la mise sous gaz des installations, 6-7 mg/kg HCN et après 5 jours de 3 à 8 mg/kg.

Ces denrées dégagent une odeur nette d'acide cyanhydrique.

Après un stockage de 30 à 45 jours au laboratoire, tous les échantillons renferment encore des traces d'acide cyanhydrique (de 0,4 à 6,0 mg/kg).

L'application stricte de l'article 130 de l'ODA présenterait donc des difficultés pour les stocks des céréales et farines qui ont subi une désinsectisation. Ces stocks seraient donc immobilisés durant un temps assez long avant que les dernières traces d'acide cyanhydrique aient disparu.

Nous avons poursuivi nos recherches sur la rétention de l'acide cyanhydrique en soumettant diverses denrées à une fumigation à la concentration de 1,5 % vol. HCN puis en analysant ces dernières après une aération de 1 à 40 jours.

Les denrées ont été mises dans des sacs de toile et ces sachets sont suspendus dans un treillis métallique au centre d'un ballon en verre d'une capacité de 20 litres.

Une ouverture latérale à la partie inférieure du ballon permet l'introduction d'un petit cupule de porcelaine contenant la quantité pesée de cyanure de sodium. L'acide sulfurique nécessaire à la décomposition du cyanure est versé dans la cupule au moyen d'une pipette. Le ballon étant fermé hermétiquement, une ventilation mécanique assure la répartition uniforme de l'acide cyanhydrique gazeux à l'intérieur du ballon.

HCN mg/kg après								
1 jour	5 jours	15 jours	30 jours	45 jours	75 jours	105 jours	140 jours	190 jours
6,5	4,2	1,9	0,7	0,3	0,2	—	—	—
6,6	6,3	4,7	3,6	2,2	1,3	0,55	—	0,45
6,6	6,5	6,4	6,0	3,7	2,16	0,7	0,7	0,5
—	3,2	1,6	0,6	0,5	0	—	—	—
—	7,5	2,1	2,0	1,3	0,75	—	—	—
—	8,4	3,3	1,9	1,0	0,35	—	—	0,25
—	—	1,1	0,7	—	0	—	—	—
—	—	2,2	0,9	—	0	—	—	—
—	—	1,4	0,4	—	0	—	—	—
—	—	—	—	0,7	0,12	—	—	—
—	—	—	—	0,5	0,45	—	—	—
—	—	—	—	0,5	— de 0,2	—	—	—

Après un contact de 24 heures avec le toxique, les sachets sont retirés du ballon et laissés à l'air libre pendant 1 jour. Un échantillon de substance est prélevé dans les sachets et soumis à l'analyse, puis les denrées sont versées dans des capsules de porcelaine disposées dans un local dont la température est de 18°. Périodiquement, des échantillons sont prélevés et analysés. Les résultats de nos analyses sont consignés dans le tableau 2.

On peut constater que les céréales en grains retiennent plus longtemps l'acide cyanhydrique que les farines et que de toutes les denrées mises en expérimentation, les fèves de cacao absorbent le plus d'acide cyanhydrique et le retiennent énergiquement; après 40 jours d'aération, ces fèves de cacao contiennent encore 16 mg HCN/kg.

Pour terminer notre étude, nous avons prélevé dans le commerce de nombreux échantillons de farines, céréales, cacao, etc.; dans aucun de ces échantillons, nous n'avons pu déceler de l'acide cyanhydrique.

Résumé

1. Nous avons mis au point une méthode de dosage de l'acide cyanhydrique dans les céréales et les farines désinsectisées par cet insecticide.

Cette méthode consiste à chasser, dans un appareil conçu à cet effet, le gaz cyanhydrique par de la vapeur d'eau et un courant d'air. Les vapeurs d'eau sont retenues par un réfrigérant. L'air entraînant l'acide cyanhydrique passe dans un absorbeur contenant une solution de phénolphtaline. La coloration de cette solution est mesurée au photolorimètre Unicam, longueur d'onde 5500 Å et la lecture est ensuite reportée sur une courbe étalon.

Tableau 2

Denrées	Humidité 0/0	Matière grasse 0/0		
			1 jour	2 jours
Blé	8,04	2,72	14,5	12,8
Maïs	6,25	4,54	17,0	—
Farine de blé	10,08	1,40	1,9	1,5
Germes de blé	7,49	9,90	7,2	—
Fèves de cacao torréfiées	5,19	44,40	32,0	33,1
Lentille	8,73	0,67	14,4	14,0
Haricots secs	9,74	1,38	15,0	15,6
Flocons d'avoine	8,74	7,40	14,0	10,3
Cacao en poudre	3,63	22,0	33,6	32,8
Graines de lin	5,12	37,30	26,0	—
Semoule de maïs	9,25	1,11	30,0	—

2. Nous avons dosé par cette méthode l'acide cyanhydrique retenu par des céréales et des farines qui avaient été soumises à une désinsectisation par cet acide. Nous avons constaté que ces denrées retiennent longtemps des traces d'acide cyanhydrique. C'est ainsi que 190 jours après la désinsectisation, du blé et du maïs contenaient encore 0,3 à 0,5 mg/kg d'acide cyanhydrique. Les farines perdent plus rapidement l'acide cyanhydrique qu'elles ont absorbées, cependant, 45 jours après le traitement, elles peuvent contenir encore 0,2 mg/kg d'acide cyanhydrique.

Zusammenfassung

1. Es wird eine Bestimmungsmethode für Blausäure in Zerealien und Mehlen, welche mit diesem Insektizid behandelt wurden, beschrieben.
Das zu bestimmende Gas wird durch einen Strom von Wasserdampf und Luft aus dem Material ausgetrieben und in einen Apparat eingeleitet, wo zunächst das Wasser durch einen Kühler zurückgehalten wird, während der Luftstrom die vorhandene Blausäure weiter durch ein Absorptionsgefäß treibt, in welchem sich eine Phenolphthaleinlösung befindet. Die Färbung dieser Lösung dient zur Bestimmung und wird in einem Unicam-Photokolorimeter bei einer Wellenlänge von 5500 Å gemessen; die Resultate der Ablesungen werden einer Eichkurve entnommen.
2. Die Methode gestattet diejenige Menge an Blausäure zu bestimmen, welche von Zerealien und Mahlprodukten nach der Behandlung zurückgehalten wird. Es konnte festgestellt werden, dass Spuren dieses Insektizides während langer Zeit im Material zurückbleiben. So wiesen Getreide und Mais nach 190 Tagen noch 0,3—0,5 mg HCN/kg auf, während die Mahlprodukte ihren Blausäuregehalt etwas rascher verlieren; immerhin wurden auch hier nach 45 Tagen noch 0,2 mg HCN/kg festgestellt.

HCN mg/kg après une aération de						
3 jours	4 jours	10 jours	15 jours	20 jours	30 jours	40 jours
—	—	—	7,2	—	—	3,6
14,0	—	—	—	—	—	4,3
1,0	1,0	—	7,8	—	—	—
—	—	—	—	—	1,6	—
—	—	—	2,6	18,4	—	16,0
9,0	—	—	—	—	—	5,0
—	—	8,0	—	4,0	—	4,0
—	—	—	—	—	—	1,1
—	—	23,5	—	—	12,0	11,2
—	23,3	—	—	—	14,0	—
—	16,8	—	—	—	0,4	0,4

Summary

Description of a method for the determination of HCN in cereals and flours treated with this pesticide. The substance to be examined is treated with steam, in presence of a stream of air. The steam is condensed and the HCN is carried by the air into a colorless solution of phenolphthaline containing a buffer and a small amount of a copper salt. The intensity of the red colour developed in this solution by HCN is then determined with a Unicam photocolormeter. It has been found that cereals and flours retain some HCN for a very long time. For example, corn and wheat still had 0,3 to 0,5 mg HCN per kg after 190 days and flours may still contain 0,2 mg HCN per kg after 45 days.

Littérature

- 1) Griffin, Neifert, Perrine et Duckett, U.S. Dpt. Agric. Bull. 1149 (1923).
- 2) Griffin et Back, U.S. Dpt. Agric. Bull. 1307 (1924).
- 3) Buttenberg et collaborateurs, Z.U.L. **48**, 104 (1924); **49**, 281 (1925); **50**, 92 (1925); **54**, 376 (1927).
- 4) Skokov, Chem. Abst. **34**, 5555 (1938).
- 5) Byron et collaborateurs, Chem. Abst. **34**, 3004 (1939).
- 6) Sinclair et Lindgreen, Chem. Abst. **38**, 6412 (1944); **39**, 779 (1945).
- 7) Fedotov, Chem. Abst. **44**, 7482 (1950).
- 8) Lubatti, J. Soc. Chem. Ind. **63**, 257 (1944); **67**, 297 (1948).
- 9) Coleman et Gardner, Soil Science **47**, 409 (1939).
- 10) Aldridge, Chem. Abst. **39**, 40 (1947).
Epstein, Chem. Abst. **41**, 3713 (1947).
- 11) Robbie et Leinfelder, Journ. ind. Hyg. and tox. 1945, p. 136.
Winkler, J.A.O.A.C. **24**, 380 (1941).
- 12) Charlot et Bézier, Méthodes modernes d'analyse quantitative minérale, 1949.