

Constituants organiques volatils de l'atmosphère de chambres d'entreposage de fruits munies ou non de dispositifs d'épuration de l'air

par **Nicole PAILLARD**

Laboratoire de Physiologie végétale appliquée, Faculté des Sciences de Paris.

CONSTITUANTS ORGANIQUES VOLATILS
DE L'ATMOSPHÈRE DE CHAMBRES D'ENTREPOSAGE
DE FRUITS MUNIES OU NON
DE DISPOSITIFS D'ÉPURATION D'AIR

par Nicole PAILLARD.

Fruits, vol. 21, n° 4, avril 1966, p. 167 à 174.

RÉSUMÉ. — L'épuration de l'atmosphère de chambres de conservation de pommes Stayman, entreprise comme traitement préventif de l'échaudure, a été vérifiée par des analyses faites par chromatographie en phase gazeuse. Les « aromagrammes » obtenus ont montré l'efficacité du procédé d'épuration par renouvellement de l'air de la chambre froide.

Des expériences ont été faites au cours des trois dernières années en vue d'étudier l'influence d'une épuration de l'atmosphère de chambres d'entreposage de fruits sur l'apparition de l'échaudure. Les fruits choisis étaient des pommes de la variété « Stayman Winesap » très sensible à cette maladie.

Le dispositif expérimental comportait deux chambres froides pouvant contenir chacune une tonne de fruits et réglées à la température de 2,5° C. Une des chambres servait de témoin, l'autre était équipée du dispositif d'épuration de l'air. Deux groupes d'essais ont été entrepris; en 1961-62, 1962-63, 1963-64 on a tenté d'épurer l'atmosphère par lavage de l'air de la chambre froide. En 1964-65 l'épuration a été obtenue par renouvellement de l'air. Les conditions générales de ces expériences et les résultats concernant les caractéristiques des fruits en fin d'expérience ont été décrits ailleurs (2) et (6).

Au cours de ces essais nous avons fait des analyses portant sur les produits organiques volatils de l'atmosphère des deux chambres de conservation, et c'est uniquement les résultats de ces analyses que nous examinerons ici.

Prélèvement d'échantillons des produits volatils de l'atmosphère des chambres d'entreposage.

Les prélèvements ont été faits par la méthode mise au point par STRACKENBROCK (5) et que nous avons déjà utilisée (4).

Une fraction des produits volatils contenus dans l'atmosphère des chambres froides est prélevée par adsorption sur du charbon actif à l'aide du dispositif schématisé sur la figure 1. L'air de la chambre est aspiré par une petite pompe à travers une colonne de

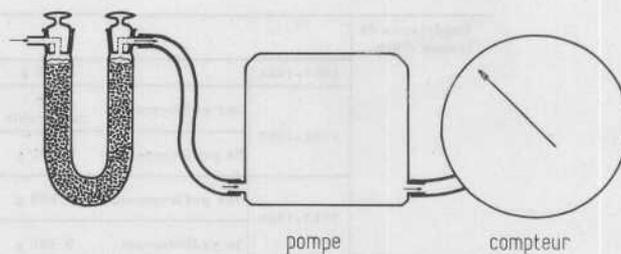


FIG. 1. — Dispositif d'adsorption.

charbon actif qui retient les substances organiques. Le débit est de 200 litres/heure et le volume total aspiré de 60 à 100 m³.

La désorption (précédée d'une lyophilisation pour éliminer l'eau) est obtenue en chauffant le charbon lentement sous vide jusqu'à 250° C. Les produits volatils qui se dégagent pendant cette opération sont condensés dans un piège à — 80° C. Le mélange obtenu se présente sous la forme d'une huile à odeur de pomme. Il est recueilli et pesé, ce qui permet de calculer une teneur globale de l'atmosphère en produits volatils en faisant le rapport :

$$\frac{\text{poids de mélange recueilli}}{\text{volume d'air prélevé}}$$

Malheureusement ce poids n'a pas toujours pu être mesuré ; lorsque la quantité de produits volatils est très faible, il se forme seulement une buée légère sur les parois du piège qu'il faut rincer avec un solvant. Dans ce cas, le poids de substances recueillies est toujours inférieur à 300 mg et on peut calculer à titre d'indication des teneurs maximales. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau 1.

On remarque sur ce tableau que la teneur en produits volatils de l'atmosphère de la chambre épurée est toujours inférieure à celle de la chambre témoin. La différence entre les deux chambres s'est accentuée en 1963-1964 par suite d'une amélioration du brassage de l'air à l'intérieur des chambres.

Chromatographie en phase gazeuse des mélanges recueillis.

La chromatographie en phase gazeuse est faite dans les conditions suivantes :

Appareil Shandon muni d'un détecteur à ionisation de flamme.

Gaz vecteur : H₂ (75 %) + N₂ (25 %).

Débit : 5 à 6 l/h.

Colonne en cuivre de 4 m de long.

Phase stationnaire : 20 % de Carbowax 1500 sur Fire Brick 60/80 mesh.

Température de la colonne : 64° C.

Volume des échantillons : 5 µl de mélange pur, 20 µl de mélange dans de l'éther sulfurique.

Les chromatogrammes obtenus sont groupés deux par deux et par saisons dans les figures 2, 3, 4.

La détermination des substances présentes a été faite d'après leur indice de rétention calculé selon la méthode de KOVATS (1). En comparant les temps de rétention de chaque pic à ceux de deux paraffines prises comme référence et ajoutées au mélange, on calcule pour chaque constituant un « indice de KOVATS ». Ces indices sont ensuite comparés à ceux de témoins, calculés dans les mêmes conditions, les noms de constituants indiqués ne sont pas absolument définitifs ; des contrôles sont en cours depuis plusieurs années et ce travail ne peut que progresser lentement.

La surface de chaque pic est proportionnelle à la quantité de la substance correspondante dans le mélange. La surface des pics est calculée par triangulation, et le pourcentage de chaque constituant est obtenu en faisant le rapport de la surface de son pic à la somme des aires de tous les pics du mélange.

Les tableaux suivants montrent la composition des différents mélanges, exprimée en pourcentages (tableaux 2, 3, 4).

Discussion des résultats.

L'observation de la série de chromatogrammes des

TABLEAU I

Teneur en produits organiques volatils de l'atmosphère des deux chambres d'entreposage (T : chambre témoin - E : chambre à atmosphère épurée).

		Poids du mélange volatil recueilli		Volume d'air aspiré		Teneur de l'atmosphère		
		T	E	T	E	T	E	
Expérience de lavage d'air	1961-1962	0,48 g	0,41 g	60 m ³	60 m ³	8 mg/m ³	6,8 mg/m ³	
	1962-1963	1er prélèvement	non mesurable	non mesurable	60 m ³	60 m ³		
		2e prélèvement	0,700 g	0,520 g	60 m ³	60 m ³	11,6 mg/m ³	8,6 mg/m ³
	1963-1964	1er prélèvement	0,600 g	< 300 mg	60 m ³	60 m ³	10 mg/m ³	< 5 mg/m ³
3e prélèvement		0,680 g	< 300 mg	60 m ³	60 m ³	11,3 mg/m ³	< 5 mg/m ³	
Expérience de renouvellement de l'air	1964-1965	non mesurable	non mesurable	100 m ³	100 m ³			

TABLEAU II
Nature chimique probable de certains constituants volatils recueillis avec l'air de la chambre.

n° des pics	Nature chimique probable des constituants	n° des pics	Nature chimique probable des constituants
13	Propanol	33	Valérianate d'Ethyle + Propionate de Butyle
18	Acétate d'Ethyle	34	
19	Méthanol	35	Butanol
20		36	Acétate d'Amyle
21 a	Isopropanol	37	Caproate de Méthyle
21 b	Ethanol + Propionate d'Ethyle	38	Alcool Isoamylique
22		38 b	Valérianate de Propyle + Butyrate de Butyle
23		38 t	Caproate d'Ethyle
24	Acétate de Propyle	39	Propionate d'Amyle
25		39 b	
26	Acétate d'Isobutyle	40	Acétate d'Hexyle
27	Butyrate d'Ethyle	41	Alcool amylique
28	Propanol	42	Valérianate de Butyle
29		43	Butyrate d'Amyle
30	Acétate de Butyle	44	
31	Isobutanol + Hexanal	45	
32	Acétate d'Isoamyle		
32 b	Butyrate de Propyle		

TABLEAU III

Teneurs en produits volatils de la chambre témoin (T) et de la chambre à atmosphère lavée (L).
Composition exprimée en pourcentages de l'émission volatile totale.

n° pics	Constituants	1962 - 1963				1963-1964					
		1er prélèvement		2e prélèvement		1er prélèvement		2e prélèvement		3e prélèvement	
		T	L	T	L	T	L	T	L	T	L
13	Propanol					0,38	0,37	5,30	0,31	0,65	0,55
18	Acétate d'Ethyle					0,97	1,29	1,51	1,02	1,03	
21 a	Isopropanol					0,82	3,47	1,45	2,01		
21 b	Ethanol + Propionate d'Ethyle	5,85	7,15	1,59	2,77	0,90	2,01	2,57		2,20	1,90
24	Acétate de Propyle	6,61	9,37	5,67	5,29	4,57	5,15	2,72	5,51	8,29	
25		12,84	6,67	2,76	6,28	4,55	5,03	5,61	5,04	5,87	4,91
26	Acétate d'Isobutyle	10,35	9,22	10,52	8,31	9,52	6,91	3,36	6,96	7,33	13,82
27	Butyrate d'Ethyle	17,45	25,91	13,71	10,15	20,19	16,22	6,37	20,47	12,15	9,37
28	Propanol							2,39	1,94	5,38	3,42
29			18,12	10,24	16,68	11,56	14,96	18,82	12,74	10,02	15,42
30	Acétate de Butyle	1,96				3,84	3,97	3,76	2,69	4,24	4,52
31	Isobutanol + Hexanal	0,76	0,47	1,38	0,98	0,87	0,99	0,43	0,96	2,20	1,46
32	Acétate d'Isoamyle	3,39	2,70	5,88	4,63	3,70	2,87	2,00	4,01	5,70	4,96
32 b	Butyrate de Propyle	7,61					3,83	6,70	7,65		
33	Valérianate d'Ethyle + Propionate de Butyle	5,60	3,17	4,67	7,40	9,01	8,19	6,41	4,66	4,89	5,71
34				1,24	0,82	0,14	0,41	0,60		2,09	1,06
35	Butanol	1,59	1,11	1,11	1,92	1,31	0,69	0,93	1,23	1,63	1,59
36	Acétate d'Amyle	2,77	1,11	0,99	1,53	2,73	1,63	1,60	1,94	1,46	1,66
37	Caproate de Méthyle	0,76	0,15	0,70	1,09	0,67	0,23	0,47	0,37	0,51	0,55
37 t		1,21	0,63					1,11			
38	Alcool Isoamylique			9,42	4,99	3,28	0,87	0,87	2,45	7,33	2,32
38 b	Valérianate de Propyle + Butyrate de Butyle			0,14	0,76	0,67	1,27	0,36	0,57	2,93	1,44
38 t	Caproate d'Ethyle	4,67	1,27	1,31	1,23	3,33	2,09		4,09	2,60	1,77
39	Propionate d'Amyle	4,12	1,43	23,78	13,27	5,91	0,89	3,63	2,53	5,43	1,52
39 b				0,70	5,81	1,26	0,67	1,16	0,71	1,30	3,65
40	Acétate d'Hexyle	4,18	2,70	2,12	3,01	0,47	0,75	1,89		0,73	6,31
41	Alcool amylique					3,16	1,67	3,03	2,66	3,18	11,67
42	Valérianate de Butyle	2,56	0,79	1,06	1,26	2,35	1,19	2,06	1,56	1,63	
43	Butyrate d'Amyle	4,43	1,27	0,35	1,23	2,69	2,59	2,61	1,91		
	Traces	2,29	6,78	0,36	0,59	1,15	7,40	8,91	0,57	2,05	0,96

pourcentages supérieur à 10 % ----- supérieurs à 5 %.

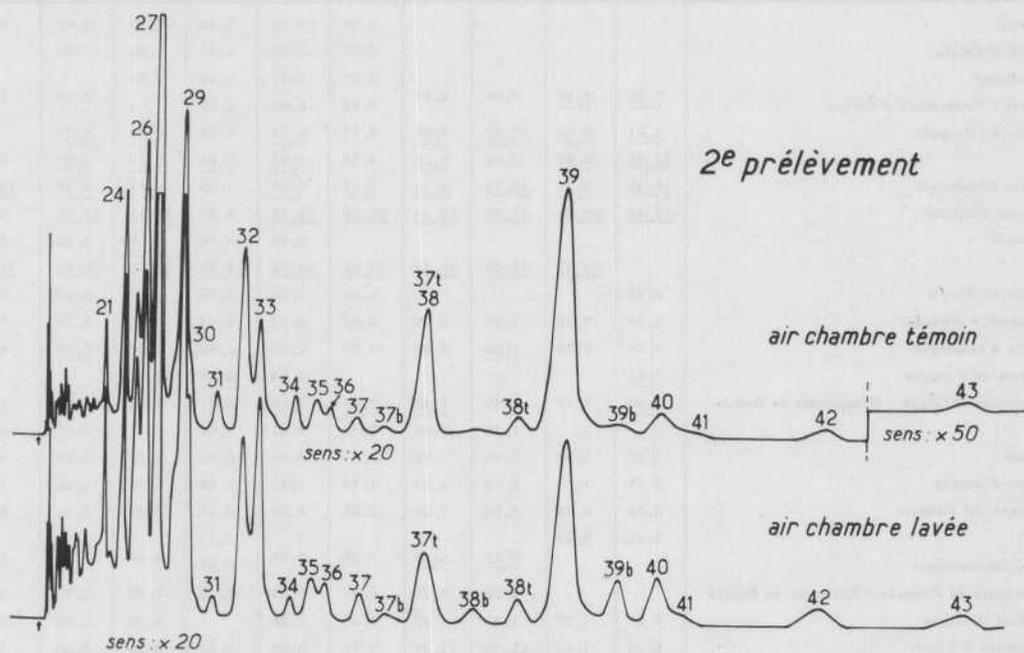
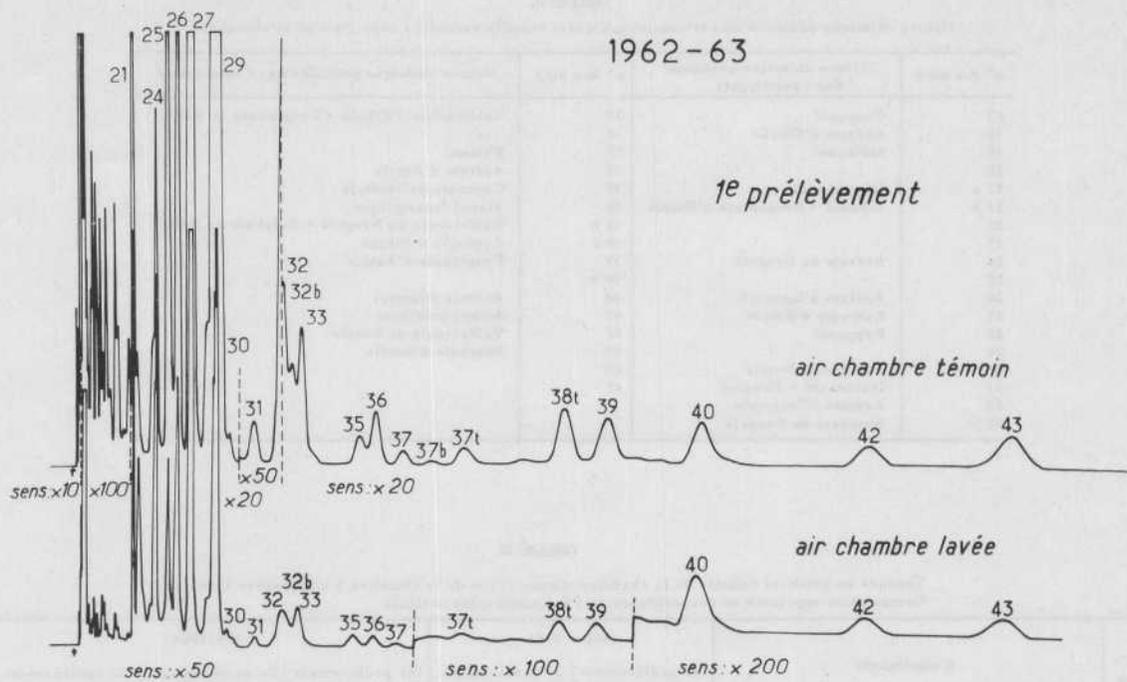
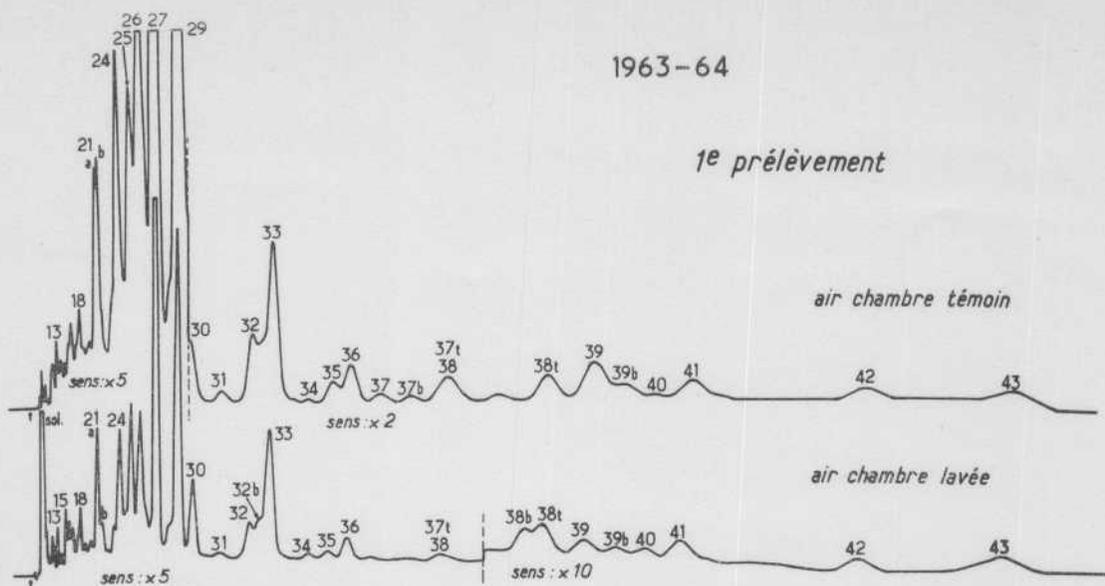


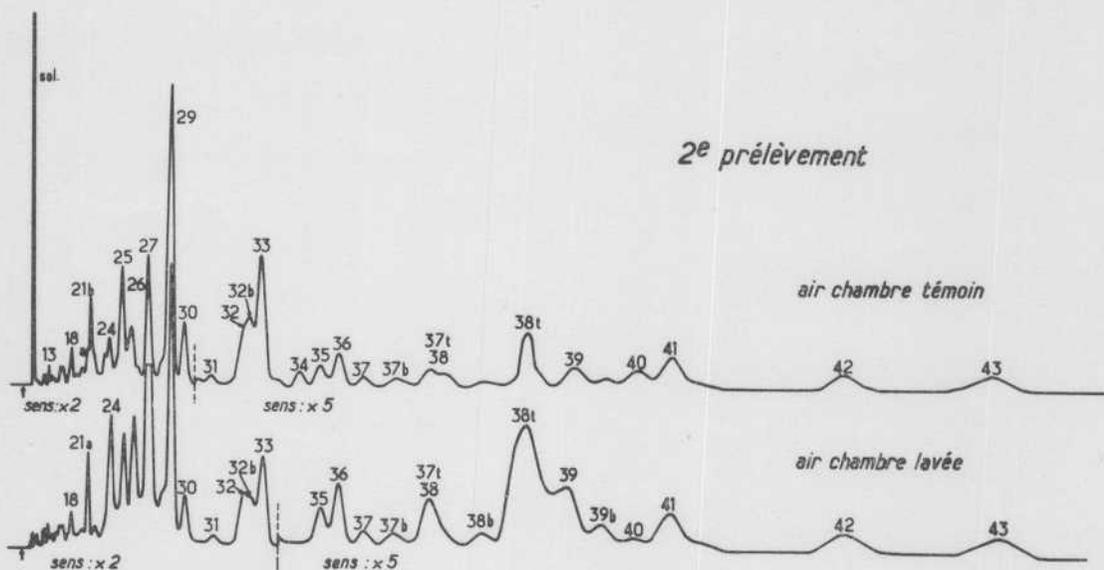
Fig. 2, 3 et 4. — Chromatogrammes des constituants organiques volatils de l'atmosphère des chambres de conservation.

1963-64

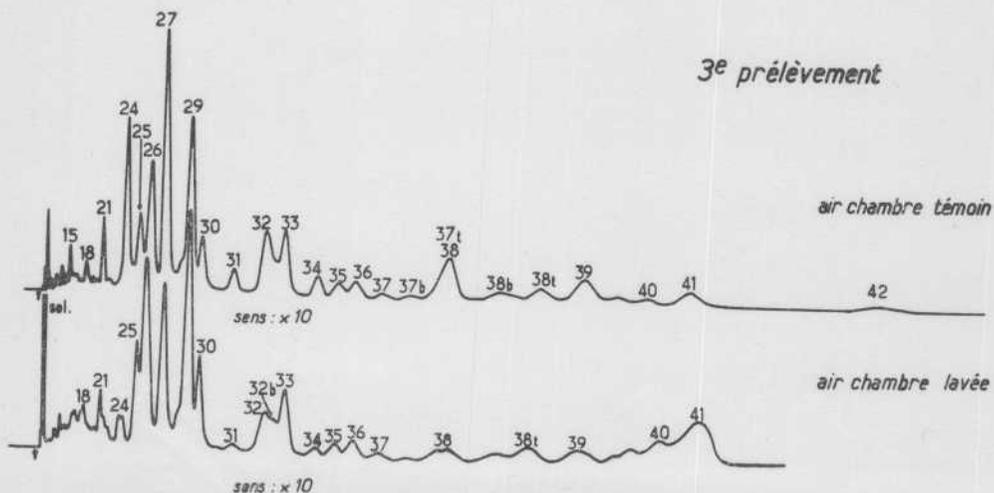
1^e prélèvement



2^e prélèvement

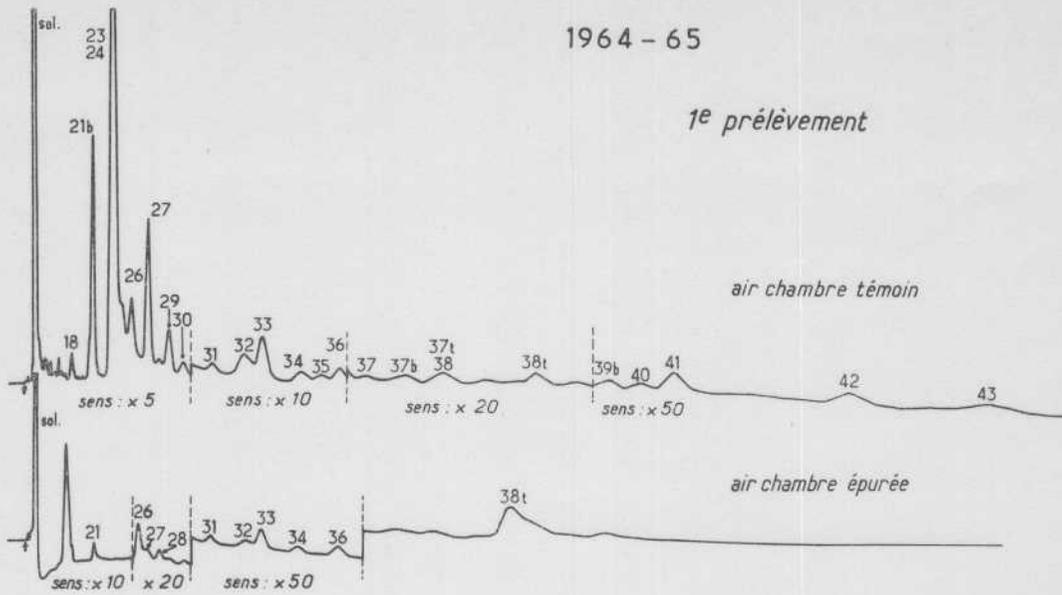


3^e prélèvement

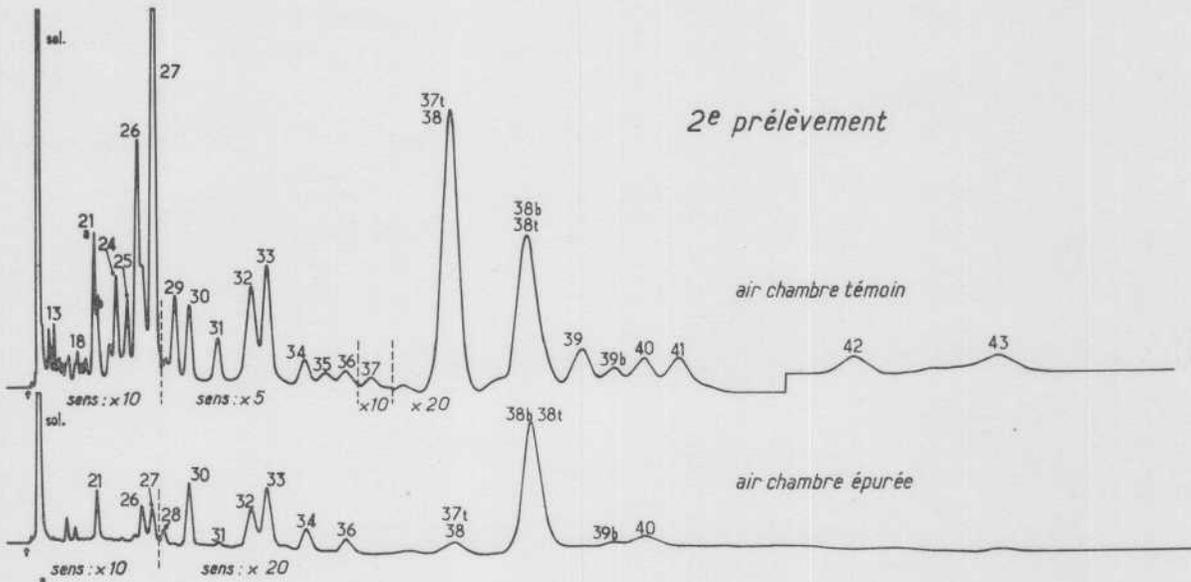


1964 - 65

1^e prélèvement



2^e prélèvement



3^e prélèvement

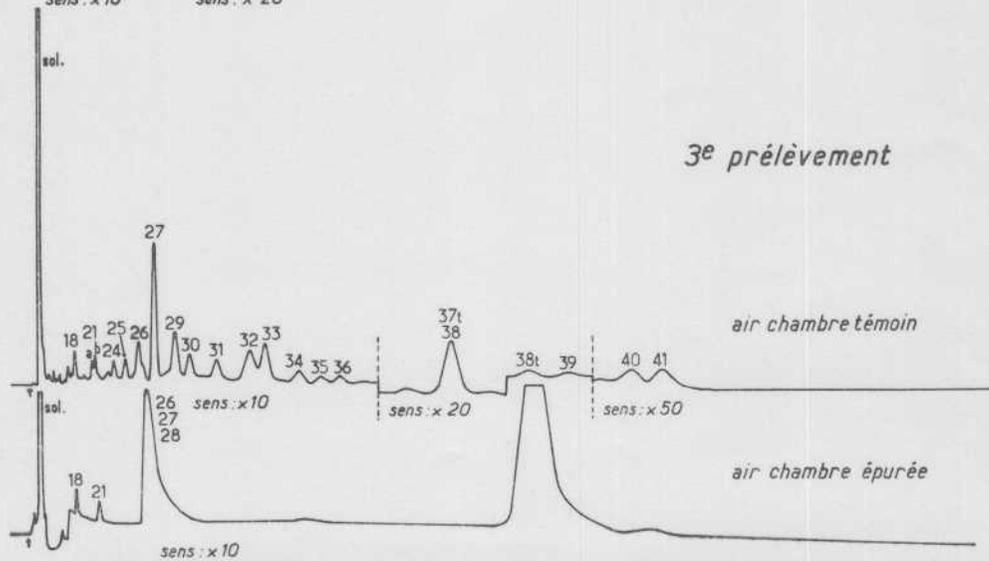


TABLEAU IV

Teneurs en produits volatils de la chambre témoin (T) et de la chambre à atmosphère renouvelée (R).

Composition exprimée en pourcentages de l'émission volatile totale.

Année 1964-1965

n° pics	Constituants	1er prélèvement		2e prélèvement		3e prélèvement	
		T	R	T	R	T	R
13	Propanol			0,59			
18	Acétate d'Ethyle	1,35	0	0,60	0	2,74	1,86
21 a	Isopropanol			2,82		1,78	
21 b	Ethanol et Propionate d'Ethyle	} 9,78	} 8	1,29	} 5,72	2,33	} 2,19
23		} 30,59		0,71		3,08	0
24	Acétate de Propyle		0	2,33	0	2,53	0
25		10,19	0	1,94	0	3,83	0
26	Acétate d'Isobutyle	9,17	25	5,64	5,17	5,55	
27	Butyrate d'Ethyle	13	7	12,38	5,56	13,70	} 24,88
28	Propanol	3,56	7	1,20	1,39		
29		4,88	0	4,83	0	9,04	0
30	Acétate de Butyle	2,80	0	4,40	4,98	6,16	0
31	Isobutanol + Hexanal	1,69	2	3,45	0,92	5,14	0
32	Acétate d'Isoamyle	2,88	2	10,88	6,26	9,80	0
33	Valérianate d'Ethyle + Propionate de Butyle	3,82	7	5,61	7,92	10,69	0
34		0,95	2	2,53	3,16	3,56	
35	Butanol	0,80	0	1,61	0	1,91	0
36	Acétate d'Amyle	1,10	4	2,30	2,01	1,78	0
37	Caproate de Méthyle			0,43	0		0
37 b		0,27	0	0,25	0,77		
37 t		} 0,53		} 12,71	} 2,97	} 9,32	0
38	Alcool Isoamyle		0				
38 b	Valérianate de Propyle + Butyrate de Butyle		33				
38 t	Caproate d'Ethyle	0,59	0	} 9,15	} 36,10	} 1,57	} 71,06
39	Propionate d'Amyle			2,70	0	2,46	
39 b		0,19	0	1,95	5,95	0	0
40	Acétate d'Amyle	0,6	0	2,21	11,05	1,37	0
41	Alcool Amylique	0,57	0	2,31	0	1,57	0
42	Valérianate de Butyle	0,48	0	1,29	0		0
43	Butyrate d'Amyle	0,31	0	1,74	0		0

_____ pourcentages supérieurs à 10 %

---- supérieurs à 5 %

chambres témoins nous renseigne sur la variabilité de la composition de l'arôme de cette variété de pommes suivant les années, bien que les fruits proviennent toujours du même verger et aient toujours été conservés dans les mêmes conditions. Le chromatogramme est cependant constamment reconnaissable, car il présente toujours la plupart des grands pics et les mêmes groupements de pics (pics 26 et 27, groupe 32-32 b-33, groupe 21 a-21 b) mais leur hauteur relative varie, quelquefois même considérablement (pic 39).

Si l'épuration par lavage d'air a produit globalement une forte diminution de la teneur en produits volatils, elle n'a pas entraîné de modifications très importantes dans la composition qualitative du mélange de produits volatils mise en évidence par les chromatogrammes.

Au cours des premiers essais en 1961-1962 les chromatogrammes étaient presque identiques et les résultats peu concluants.

L'année suivante (saison 1962-1963) une diminution importante des substances à point d'ébullition élevé intervient au premier prélèvement mais ne semble pas se maintenir au second prélèvement ; il n'y a qu'une diminution des pics 30, 31, 34, 39. Au cours de la saison 1963-1964, trois prélèvements ont été faits au début, au milieu et à la fin de la conservation. Les chromatogrammes sont toujours semblables à quelques détails près (diminution du pic 39 au premier prélèvement et du pic 24 au troisième prélèvement). Au cours des trois saisons d'expérience, l'épuration par lavage de l'air a donc provoqué seulement de très faibles modifications du chromatogramme et d'une façon irré-

gulière ; on n'observe pas de disparition ou de diminution constante de certaines substances.

Au contraire, l'épuration de l'atmosphère par renouvellement de l'air apporte une transformation constante dans la composition de l'atmosphère qui se traduit par de grandes différences dans les chromatogrammes. On remarque la disparition complète de certains pics (23, 24, 29, 35, 41, 42, 43) une diminution importante de beaucoup d'autres (21, 32, 33), mais aussi une augmentation relative de quelques-uns, principalement sur le dernier chromatogramme (26, 27, 28 et 38 f). Cette augmentation relative correspond peut-être à l'apparition de constituants nouveaux non identifiés.

Conclusion.

Ces traitements étaient entrepris dans le cadre de recherches sur l'échaudure des pommes. L'épuration par lavage de l'air a montré une diminution importante de la gravité de la maladie : le traitement montrant une efficacité de 30 % en moyenne. Cette efficacité est calculée en faisant le rapport du pourcentage de fruits sauvés de l'échaudure grâce au traitement sur le pourcentage de fruits échaudés multiplié

par 100. Le renouvellement de l'air en 1964-1965 a été pleinement satisfaisant, l'efficacité étant alors de 94 %. Bien qu'un phénomène aussi complexe que l'échaudure fasse certainement intervenir de multiples facteurs : activité oxydasique, accès de l'oxygène aux tissus, substances toxiques (3) et (7), il semble bien y avoir une relation entre la richesse en produits organiques volatils ou leur nature, et la gravité de la maladie.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CHOVIN P. — Trois aspects de la chromatographie gazeuse. *Bull. Soc. Chim. France*, 1961, p. 875-881.
- (2) LEBLOND C. et PAILLARD N. — Influence d'un renouvellement permanent de l'air sur la conservation de pommes Stayman Winesap en chambre froide. *Rev. Gén. du Froid* (sous presse).
- (3) MARCELLIN P. et MAZLIAK P. — Contribution à l'étude du mécanisme d'apparition de l'échaudure.
- (4) PAILLARD N. — Analyse des produits volatils émis par les pommes. *Fruits*, 20, 1965, p. 189-197.
- (5) STRACKENBROCK K. M. — Doktorgrades dissertation Rheinischen friedrich, Wilhelms Universität Bonn. *Untersuchungen über Apfelaromen*, 1961.
- (6) ULRICH R. et LEBLOND C. — Utilisation des chambres froides équipées de laveurs d'air au cours des campagnes 1962-63 et 1963-64. *C. T. I. F. L. Documents*, Juillet 1965, p. 1-5.
- (7) ULRICH R., MARCELLIN R., LEBLOND C., PAULIN A. — Quelques observations sur l'échaudure des pommes Stayman Winesap. *Supplément au Bulletin de l'Institut International du Froid*, p. 221-229, 1961.

LES POTASSES D'ALSACE

Au Service de l'Agriculture
pour une meilleure production
par le rendement
et la qualité des cultures

Les engrais potassiques :

Chlorure **Nitrate** **Sulfate**



Société Commerciale des
POTASSES D'ALSACE 11, avenue de Friedland PARIS 8°

LES POTASSES D'ALSACE