

Adsorption de la phosphine par les dattes fumiguées.

HAMDI Salem et HAMDI M'naouar*

ADSORPTION OF PHOSPHINE BY FUMIGATED DATES.

Salem HAMDI and M'naouar HAMDI.

Fruits, Sep.-Oct. 1991, vol. 46, n° 5, p. 581-585.

ABSTRACT - Previous studies of persistence of phosphine in food-stuffs agree that the gas breaks down rapidly. It was considered that persistence of phosphine in most of the products treated resulted from a physical adsorption phenomenon. The nature of phosphine in dates (Deglet Nour) was examined. This follows the pattern of the B.E.T. theoretical model (type III). Evaluation of activation energy made it possible to specify the physical nature of phosphine adsorption.

ADSORPTION DE LA PHOSPHINE PAR LES DATTES FUMIGUEES.

HAMDI Salem et HAMDI M'naouar.

Fruits, Sep.-Oct. 1991, vol. 46, n° 5, p. 581-585.

RESUME - Les études antérieures de la persistance de la phosphine sur les denrées alimentaires concordaient sur la rapidité de la dégradation de ce gaz. On admettait que la persistance de la phosphine, dans la plupart des produits traités, résulte d'un phénomène d'adsorption physique. Dans la présente étude, on s'est intéressé à la nature de sorption de la phosphine sur les dattes (Deglet Nour). Cette adsorption suit le modèle théorique du B.E.T. (type III). L'évaluation de l'énergie d'activation a permis d'affirmer la nature physique d'adsorption de la phosphine.

L'IRFA, par son Service Technologie qui agit dans le cadre du GRIDAO (Groupement Recherche et Industrie Développement Agriculture Oasienne) intervient dans le domaine de la datte.

Des contacts très étroits sont en train de s'établir actuellement avec l'ESIA (Ecole supérieure des Industries alimentaires) et le GID (Groupement interprofessionnel de la Datte) de Tunis, afin de pouvoir démarrer une coopération fructueuse et dominer les problèmes qui se posent avec de plus en plus d'acuité à la technologie de la datte.

Les travaux présentés ci-après par M. HAMDI Salem et M. HAMDI M'Naouar montrent, si besoin était, la qualité des travaux déjà entrepris par nos collègues tunisiens.

INTRODUCTION

La récolte des dattes (1990-1991), en Tunisie, a atteint 81 000 tonnes environ (GID, 1991). Mais la récolte et la commercialisation se heurtent à plusieurs handicaps ; en particulier les pertes engendrées par l'infestation sont considérables (15 à 20 p. 100 de la récolte) (GID, 1988).

D'après une évaluation très approximative, la quantité

de dattes désinsectisées ne dépasse pas le tiers de la production (GID, 1990). En effet, les ensembles de fumigation avec le bromure de méthyle (sous-vide et à pression atmosphérique) dans les stations de conditionnement en Tunisie ne peuvent traiter, théoriquement, que 25 p. 100 de la production (GID, 1989). De plus, la fumigation sous vide est très coûteuse, ce qui pousse à s'orienter plutôt vers la fumigation au phostoxin. L'utilisation de ce dernier est moins onéreuse et plus appropriée dans les palmeraies et les entrepôts.

Par ailleurs, l'utilisation du phostoxin s'est répandue pour le traitement des denrées alimentaires (céréales et graines stockées en particulier) en raison de la facilité de son

* - HAMDI Salem - Maître Assistant - Ecole supérieure des Industries alimentaires - 58, avenue Alain Savary - 1003 TUNIS (Tunisie)
HAMDI M'naouar - Technicien supérieur - Groupement interprofessionnel des Dattes - 1, rue Jamelddine El Afghani - B.P. 247 - 1002 TUNIS BELVEDERE (Tunisie).

emploi et de son pouvoir toxique élevé contre les insectes (BOND, 1984).

La dégradation des résidus de phosphore d'hydrogène dans certains produits alimentaires a fait l'objet de plusieurs investigations (DIETERICH *et al.*, 1967 ; AL-OMAR et AL-BASSOMY, 1984 ; RANGASWAMY, 1984, 1985, 1988). La plupart des études concordent sur la rapidité de désorption de ce gaz au cours de l'aération. En revanche, DUMAS (1980) détecta une quantité de phosphine désorbée dans le blé après 220 jours du traitement.

Pour la plupart des fumigants, la persistance de résidus résulte d'un simple phénomène d'adsorption (MESTRES *et al.*, 1980). L'objectif de ce travail est l'étude du mode de persistance et de désorption des résidus de phostoxin dans les dattes fumiguées.

MATERIEL ET METHODES

Matériel biologique.

Deux lots de dattes «Deglet Nour» mûres et sèches, non traitées, provenant d'une parcelle de la société SODAD à Tozeur, sont utilisées pour l'expérimentation. Le premier lot (30 kg), composé de dattes dont la teneur en eau est de 13 p. 100, est stocké à 4°C jusqu'à la date de l'expérimentation. Le deuxième lot (30 kg), composé de dattes dont la teneur en eau est de 10 p. 100, est stocké à la température du laboratoire.

Méthodes expérimentales.

● Fumigation.

Le phostoxin (R), (DEGESH, West Germany) utilisé au cours des traitements comporte 56 p. 100 de la matière active sous forme de phosphure d'aluminium ; les comprimés dégagent le PH₃ par contact avec l'humidité de l'air. Les doses de phostoxin utilisées au cours de ce traitement sont 30,0-37,4-60,0 et 75,0 mg/kg de dattes.

Les traitements de fumigation sont réalisés dans des dessiccateurs de 6 et 11 litres de capacité. La quantité de dattes traitées est de 1 kg par dessiccateur. La quantité de phostoxin, qui sert pour le traitement, est pesée dans de petits récipients placés immédiatement au milieu des dessiccateurs. Ces derniers sont ensuite recouverts et scellés pour assurer l'étanchéité. Après 72 heures de fumigation, les couvercles sont enlevés. Durant la fumigation et l'aération, la température est maintenue constante. Dans quelques essais, on prélevait une quantité de fruits aérés à 25°C durant 2 à 4 heures ; ces lots sont mis dans des sachets en plastique ouverts et l'aération se poursuit à 4°C. Il est à noter qu'avant chaque traitement, les dattes sont débarrassées de leurs périthèses.

● Extraction et dosage des résidus de PH₃.

La méthode d'extraction et de dosage de résidus de PH₃ utilisée est une modification de la méthode indiquée par GREVE et HOGENDORN (1979) pour la détermination des résidus de PH₃ dans les graines, qui repose sur l'extraction

dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique.

Dans des flacons de contenance 250 ml, munis de septums, on introduit successivement : 150 cc d'eau distillée, 50 g de dattes dénoyautées et réduites en morceaux puis 5 cc d'acide chlorhydrique concentré. On agite le flacon durant 30 à 60 secondes et on le renverse pour empêcher les fuites de gaz.

Le prélèvement, la pesée et la préparation de l'échantillon ne doivent pas dépasser 4 à 5 mn. Les flacons sont tout de suite transportés au laboratoire d'analyse de résidus de pesticides (laboratoire d'analyse de résidus de pesticides du Ministère de l'Agriculture). L'analyse des échantillons commence 30 mn au moins après l'extraction.

Les échantillons standards de phostoxin sont préparés dans des flacons où on introduit : 150 cc d'eau distillée, une dose appropriée de phostoxin (quelques mg) et 5 cc d'acide chlorhydrique concentré. L'analyse des standards commence une heure au moins après l'extraction.

La solution d'acide permet la dissolution de la phosphine. Cette dernière est ensuite dégagée sous forme de gaz qui se trouve emprisonné dans l'espace libre du flacon qui est hermétiquement fermé par un septum en caoutchouc. Le prélèvement du gaz est fait par micro-seringue qui servira par la suite à l'injection dans un chromatographe en phase gazeuse (type «varian», série 3300) muni d'un détecteur FPD à photométrie de flamme.

La colonne qui a servi aux analyses est une colonne reoplex 400 en verre de dimensions :

diamètre intérieur : 3 mm
diamètre extérieur : 5 mm
longueur : 0,65 m

Les conditions chromatographiques étaient les suivantes :

- température :
colonne : 85°C
injecteur : 140°C
détecteur : 220°C
- gaz vecteur : azote avec un débit de 30 ml/mn
- limite de détection : 0.00005 mg/kg

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Le suivi des résidus après différents temps d'aération a montré que les traces de PH₃ se dégradent après 3 à 4 jours d'aération à une température de 25°C. A une température plus basse (4°C), cette dégradation est obtenue après 8 à 9 jours. Ces résultats sont en concordance avec les conclusions d'AL-OMAR et AL-BASSOMY (1984).

Le taux de résidus est fonction de la dose utilisée. Plus la dose de phostoxin est élevée, plus la quantité de résidus est importante (figures 1 et 2). Au cours des premières heures d'aération, la chute massive des résidus est importante. La dégradation se poursuit ensuite avec une vitesse plus lente.

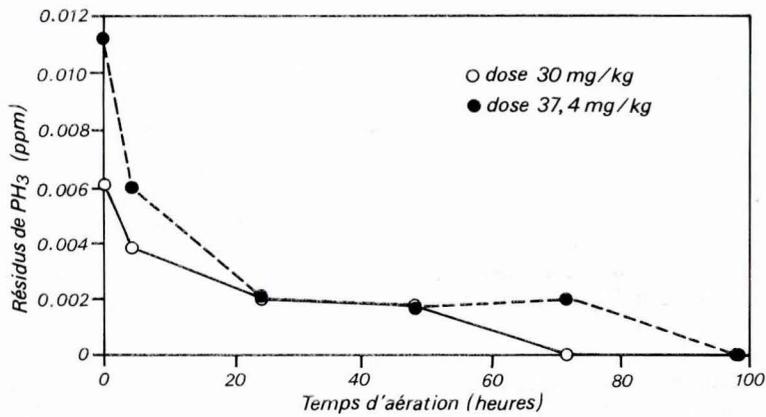


Figure 1 • EVOLUTION DES RESIDUS DE PH₃ (DATTES A 13% D'EAU).

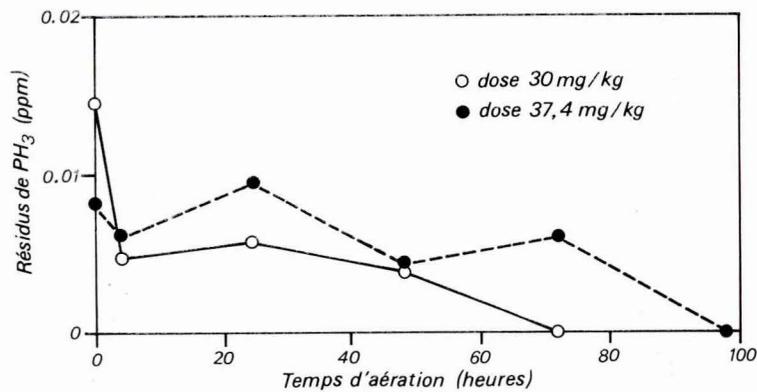


Figure 2 • EVOLUTION DES RESIDUS DE PH₃ (DATTES A 10% D'EAU).

Dans plusieurs essais, nous avons observé une augmentation de la teneur en résidus après 4 à 24 h d'aération (figure 2). Ceci pourrait être dû à ce qu'une quantité de gaz ayant pénétré à partir du périanthe du fruit au cours de la fumigation se trouve localisée entre la chair et le noyau de la datte. Au cours de l'aération, le gaz ayant pénétré à l'intérieur de la datte diffuse dans un sens inverse lorsque la concentration de PH₃ à la surface diminue. Ces molécules de PH₃ peuvent trouver des sites de fixation libres à la surface et peuvent y être réadsorbées.

La rapidité de désorption des résidus au cours des premières heures d'aération nous amène à penser que la fixation de molécules de gaz à la surface des dattes se fait en couches multimoléculaires. La fixation d'autres molécules n'est possible que si des sites de fixation sont disponibles à la surface. Ces molécules peuvent se trouver en vibration continue dans la phase gazeuse qui recouvre la surface de la datte. Leur condensation se poursuit et aboutit à la formation des couches multimoléculaires. Une désorption rapide correspond probablement au départ de couches superficielles. En effet, quand leur nombre augmente, les interactions entre les molécules deviennent plus fragiles.

Il est à noter que l'humidité et la texture des fruits traités ont une influence sur la persistance des résidus. En effet, plus la surface est rugueuse, plus il peut y exister de sites de fixation de gaz, tandis que plus la surface est poreuse, plus la pénétration du gaz à l'intérieur est facile. Les dattes à teneur en eau de 10 p. 100 ont retenu une quantité relativement plus grande de résidus que les dattes

à teneur en eau de 13 p. 100.

D'après ces résultats, la fixation de PH₃ par les dattes est un phénomène de surface. Ce phénomène est connu sous le nom d'adsorption. L'adsorption des molécules de gaz à la surface d'un solide peut impliquer une adsorption de type physique ou chimique.

D'après les résultats de nos expériences, la rapidité de la dégradation de résidus de PH₃ et la rapidité de désorption au cours des premières heures d'aération, nous amènent à affirmer la nature physique de cette adsorption. Dans ce cas, la fixation des molécules de gaz à la surface se fait par des liaisons faibles du type Van-der-Waals. Pour confirmer ce résultat, une étude détaillée du modèle théorique d'adsorption du B.E.T. (BRUNAUER, EMMET et TELLER, 1938), décrit par l'équation suivante, est conduite :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$$

avec :

P : Pression totale de gaz

P₀ : Pression du gaz à la saturation

V : Volume total du gaz adsorbé

V_m : Volume du gaz adsorbé quand la surface est couverte par une couche de gaz

C : Coefficient lié à la température est donné par l'équation d'Arrhénius

En posant $X_n = P_o/P$ où X_n est la fraction molaire de PH_3 , l'équation (1) s'écrit alors :

$$\frac{1}{V(1-X_n)} = -\frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{1}{X_n}$$

Le tracé de :

$$\frac{1}{V(1-X_n)}$$

en fonction de $1/X_n$ est une droite ayant pour pente $(1-C)/V_m C$ et pour ordonnée à l'origine $-1/V_m C$, ce qui permet d'obtenir les valeurs de C et V_m .

La constante C est une fonction de la température et elle est donnée par l'équation d'Arrhénius.

$$C = C_o e^{-\frac{\Delta H}{RT}}$$

Cette équation peut s'écrire :

$$\ln(C) = \ln(C_o) - \frac{\Delta H}{RT}$$

- C : constante d'Arrhénius
- R : constante des gaz
- ΔH : énergie d'activation
- T : température

Si cette dernière équation est tracée en fonction de l'inverse de la température, on obtient une droite ayant pour pente $-\Delta H/RT$ et pour ordonnée à l'origine $\ln(C_o)$. Cette droite nécessite deux températures différentes pour donner deux valeurs différentes de la constante. Lors de nos expériences, trois températures différentes ont été choisies (25, 35 et 45°C). Du tracé de cette droite (figure 3), il ressort que la valeur de l'énergie d'activation est de 108.09 KJ/kg mole et $C_o = 0.99$.

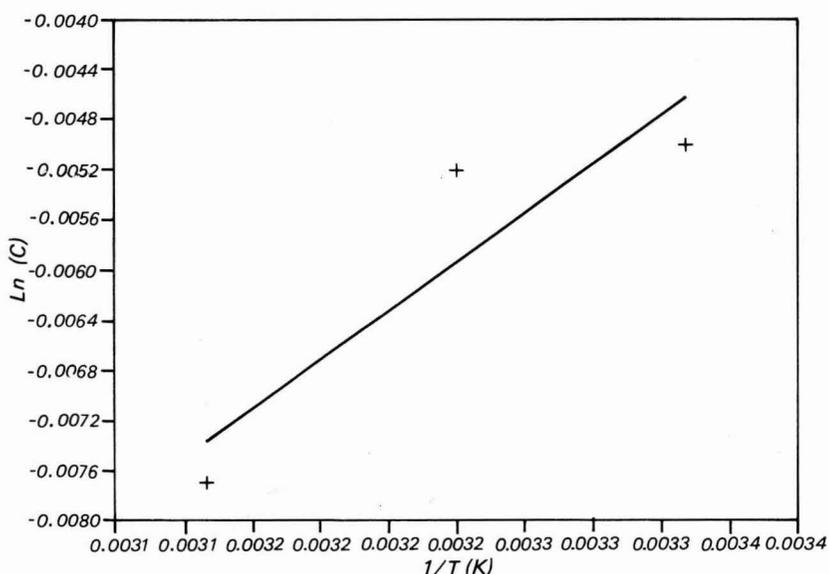


Figure 2 • ENERGIE D'ACTIVATION DU PH_3 .

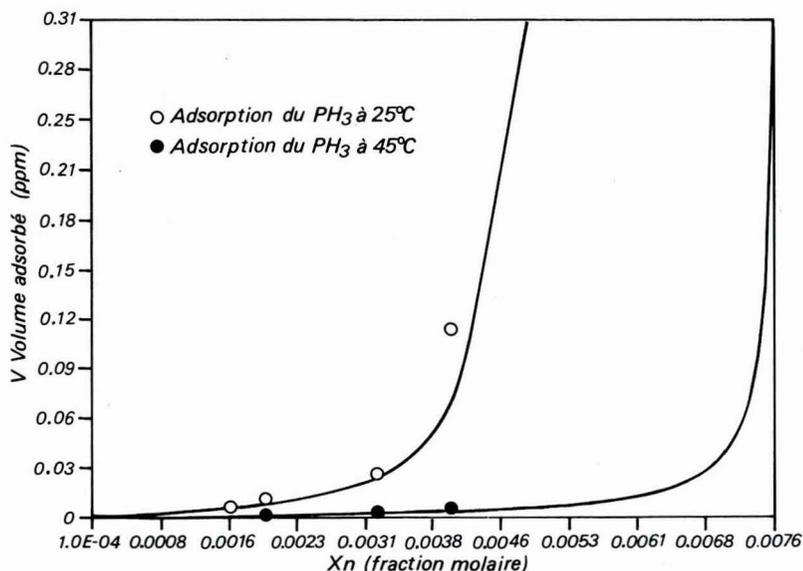


Figure 3 • ADSORPTION DE LA PHOSPHINE.

Cette valeur faible de l'énergie d'activation est caractéristique d'une adsorption physique. Ainsi, l'adsorption du PH₃ par les dattes suit le modèle mathématique du B.E.T. (figure 4).

CONCLUSION

La dégradation des résidus de phosphore d'hydrogène dans les dattes fumiguées est obtenue après trois jours d'aération à une température de 25°C. A 4°C, cette durée peut atteindre 8 à 9 jours. Il est alors recommandé de ne pas

fumiguer à basse température, surtout en dessous de 5°C. Dans tous les cas, il faut aérer les dattes le temps nécessaire avant de les livrer à la consommation.

Il a été prouvé que la fixation des molécules de PH₃ à la surface des dattes suit le modèle théorique du B.E.T. La détermination de l'énergie d'activation a permis de conclure à la nature physique de l'adsorption du PH₃ par les dattes. Cette adsorption est caractérisée par un départ facile des molécules adsorbées et une faible énergie d'activation. Ceci est de nature à rassurer les utilisateurs de phostoxin pour la désinsectisation des dattes.

BIBLIOGRAPHIE

- AL-HAKKAK (Z.S.), SHUKRI (N.M.), MURAD (A.M.B.) and HUSSAIN (A.F.). 1983.
Toxicological studies with a hole diet of phosphine-fumigated dry dates in the fig moth *Ephesia cantella* (Walker).
J. Biological Sciences Research, 1983, 14 (2). *Biol. Centr. Adhamiya, Baghdad, Iraq* (Abstract taken from Date Palm J. Abstracts).
- AL-HAKKAK (Z.S.), AUDA (H.) and AL-HAKKAK (J.S.). 1986.
Effect of high doses of phosphine fumigation on the amino acid, protein and sugar composition of Iraqi dates.
Date Palm Journal, Baghdad Iraq, 4 (2), 235-246.
- AL-OMAR (M.A.) and AL-BASSOMY (M.). 1984.
Persistence of phosphine gaz in fumigated Iraqi Dates.
J. of Food Safety, 1984, 6 (4), 253-260. *Env. Pollution Dept. Biol. Res. Cen., Jadiriya, Baghdad Iraq* (Abstract taken from Date Palm J. abstracts).
- BRUNAUER (S.), EMMET (P.H.) and TELLER (R.). 1938.
Adsorption of gases in multimolecular layers.
Am. Chem. Soc. Journal, vol. 60, 309-319.
- Groupement interprofessionnel des dattes (GID) Tunisie. 1989.
Promotion des exportations des dattes-programme d'action, p. 22.
- GID. 1990.
Rapport-campagne de dattes 1989-1990, 15 p.
- GID. 1991.
Campagne de dattes 1990-1991, 5 p.
- GREVE (P.A.) and HOGENDORN (E.A.). 1979.
Determination of fumigant residues in grain.
Med. Fac. Landbown. Rijksuniv. Gent., 44/2.
- HAMDI (S.), ECKHOFF (S.R.) and SPILLMAN (C.K.). 1986.
Sorption isotherms and activation energies of water vapor by limestone rocks.
American Society of Agricultural Engineers. 0001-2351/87.
- LEESH (J.G.), REDLINGER (L.M.), GILLENWATER (H.B.) and ZEHNER (J.M.). 1982.
Fumigation of dates with phosphine.
J. Econ. Ent., 75 (4), 685-687. *Stored-Product insect Res. of Dev. Lab. ARS, USDA Savannah, Georgia 31403 USA*. (Abstract taken from Date Palm J. Abstracts).
- MESTRES (R.), ATMAWIJAYA (S.) et FRANÇOIS (Cl.). 1980.
Méthode de recherche et de dosage des résidus de pesticides dans les produits céréaliers.
Ann. Fals. Exp. Chim., 1980, 73 (788), 407-420.
- RANGASWAMY (J.R.). 1984.
Simple spectrophotometric method for determination of phosphine residues in wheat.
A.O.A.C. Jour., Washington DC, 67 (1).
- RANGASWAMY (J.R.) and MUTHU (M.). 1985.
Spectrophotometric determination of phosphine residues in rice.
A.O.A.C. Jour., Washington DC, 68 (2).
- RANGASWAMY (J.R.). 1988.
Spectrophotometric method for determination of phosphine residues in Cashew kernels.
A.O.A.C. Journ., Washington DC, 71 (3).

ADSORCION DE LA FOSFINA POR LOS DATILES FUMIGADOS.

Salem HAMDI y M'naouaf HAMDI.

Fruits, Sep.-Oct. 1991, vol. 46, n° 5, p. 581-585.

RESUMEN - Los estudios anteriores de la persistencia de la fosfina en los productos alimenticios coincidían con la velocidad de degradación de este gas. Se admitía que la persistencia de la fosfina, en la mayor parte de los productos tratados, resulta de un fenómeno de adsorción física. En el presente estudio, nos hemos interesado a la naturaleza de sorción de la fosfina en los dátiles (Deglet Nour). Esta adsorción sigue el modelo teórico del B.E.T. (tipo III). La evaluación de la energía de activación a permitido afirmar la naturaleza física de adsorción de la fosfina.

