

Étude des interactions d'adsorption-désorption entre le grain et les atmosphères enrichies en CO₂, destinées à la désinsectisation du riz paddy

JM Le Torc'h, F Fleurat-Lessard

INRA, Centre de recherches de Bordeaux, Laboratoire des insectes des denrées,
BP 81, F 33883 Villenave d'Ornon Cedex, France

(Reçu le 12 janvier 1990; accepté le 10 mars 1991)

Résumé — Une expérience de stockage de paddy a été réalisée en conditions tropicales simulées d'un atelier climatisé, dans des enceintes élaborées en matériaux plastiques souples de 2 types différents. La conservation du grain dans ces enceintes d'une capacité unitaire de 50 l a été conduite dans 4 conditions différentes :

- témoin (stockage normal aéré);
- stockage hermétique, seulement confiné;
- purge complète avec un mélange CO₂/air à 50% (v/v) avant fermeture complète;
- purge avec CO₂ pur.

Les enceintes contenaient 20 kg de riz paddy semi-humide à 17% de teneur en eau, infesté par *Sitophilus oryzae* à tous ses stades.

Pendant 3 mois de conservation avec des prélèvements hebdomadaires, les variations de l'équilibre de sorption gazeuse entre les atmosphères modifiées et le riz ont été observées.

Les perturbations de l'étanchéité au moment des prélèvements sont rapidement compensées par la reprise de la respiration des microorganismes présents dans le grain semi-humide. Le maintien d'un très faible niveau d'oxygène résiduel dans les poches les plus étanches a pu être réalisé malgré le prélèvement de grain. L'adsorption de dioxyde de carbone sur le grain a été active pendant 3 semaines au début de la conservation ce qui a permis de préciser les règles d'utilisation des atmosphères modifiées par le CO₂ pour la désinsectisation des céréales. Les volumes nécessaires pour le gazage en conditions pratiques sont précisées dans le cas de la conservation du riz paddy semi-humide en climat tropical.

adsorption gazeuse / riz paddy / *Sitophilus oryzae* / teneur en CO₂ / conservation

Summary — **Adsorption-desorption interactions between stored paddy and hypercarbic modified atmosphere treatments for insect control.** In simulated tropical climatic conditions, a trial on paddy storage was conducted in small hermetically-sealed bags (50-l capacity) made from 2 different types of plastic material. Four treatments were studied as follows :

- control (aerated storage);
- hermetic storage;
- initial purge with gas mixture, 50% CO₂ in air (v/v);
- initial purge with pure CO₂. Each bag contained 20 kg of damp paddy (17% moisture content) infested with all stages of *S. oryzae*. Weekly sampling over a 3-month storage period permitted determination of the lethal effects on insects, CO₂ production rate and variations in gas adsorption by the grain (figs 1–4). CO₂ adsorption was active over the first 3 wk (fig 5). Disturbance of the air-tight seal during weekly sampling was rapidly compensated for by microfloral respiration which is the main source of CO₂ production in grain at 17% water content (table I and fig 6). This led to oxygen consumption within a few days after each grain sample withdrawal, and in consequence a very low level of residual oxygen content was maintained in bags with the best level of airtightness (type "B", figs 1–2). The adsorption-desorption effect was quantitatively assessed. This permitted the fitting of an evolutionary theoretical model for prevision of the decrease in total gas volume inside the bags (fig 5). Guidelines for a practical utilization of modified or controlled atmospheres by CO₂ enrichment are presented for damp paddy storage under tropical conditions.

gas adsorption / paddy / *Sitophilus oryzae* / CO₂ content / storage

INTRODUCTION

L'utilisation des atmosphères modifiées comme moyen de désinsectisation des produits stockés retient de plus en plus l'attention des organismes stockeurs lorsque la durée de maintien sous gaz, son principal inconvénient, n'est pas la contrainte

majeure pour l'utilisateur. En effet, elle présente des avantages certains par rapport à la lutte chimique conventionnelle. Il s'agit notamment :

- de l'absence de résidu après le traitement;
- de la mise en œuvre peu différente de celle des gaz insecticides actuellement en usage (CH₃Br et PH₃) et,

– de l'absence de toxicité aiguë pour l'homme qui n'oblige pas à l'homologation, mais seulement au respect des conditions d'utilisation des gaz atmosphériques inertes. Plusieurs dizaines d'auteurs ont contribué à améliorer la connaissance des limites de tolérance des insectes nuisibles aux denrées entreposées, aux atmosphères modifiées, ce qui a donné la possibilité à Annis (1986) de rassembler dans un article de synthèse les données fixant les «doses létales» d'exposition nécessaires pour détruire les principales espèces d'insectes, en fonction de la composition de mélanges gazeux déterminés.

Cependant, les données sur les combinaisons de concentration des gaz et de durée d'exposition peuvent être influencées par des phénomènes annexes. Ainsi, les études menées par Mitsuda et son équipe (Yamamoto et Mitsuda, 1980), ont mis en évidence un phénomène d'adsorption du dioxyde de carbone (CO₂), à partir d'une certaine concentration, par les grains de céréales lorsqu'ils sont mis en présence du gaz. L'importance de cette sorption serait dépendante de la nature du grain, de sa teneur en eau et de la température ambiante. L'adsorption serait également réversible lorsque les grains sont replacés dans la composition atmosphérique normale.

Au cours d'essais entrepris pour déterminer l'action insecticide des compositions gazeuses à concentration constante en CO₂ et variable en O₂, (Fleurat-Lessard et Le Torc'h, 1989), nous avons étudié l'incidence de cette sorption sur le mélange gazeux initialement introduit dans des enceintes étanches, d'utilisation courante pour la conservation de denrées alimentaires en atmosphère modifiée. Ces essais ont été conduits à l'origine pour évaluer les contraintes d'utilisation pratique de conteneurs souples et les perturbations de la composition gazeuse sous l'effet d'ouvertures périodiques pour effectuer un prélèvement du grain stocké.

On s'est proposé ici de mesurer l'ampleur des interactions physico-chimiques entre la céréale et l'atmosphère modifiée en connaissant par ailleurs l'effet sur la survie des insectes sous leurs formes les plus tolérantes au traitement, ainsi que l'absence de modifications importantes des indices de qualité technologique et culinaire après 3 mois de conservation dans ces conditions tropicales (Haryadi, 1987).

MATÉRIEL ET MÉTHODES

Deux types de films plastiques ont été utilisés pour confectionner les enceintes. L'un est en PVC métallisé, armé d'une trame de nylon entre les 2 feuillets de constitution. L'enceinte confectionnée avec ce matériau est de forme cubique, aux parois soudées (modèle A). Elle est équipée à sa partie supérieure d'un orifice de remplissage muni d'un bouchon à vis étanche de 120 mm de diamètre et, sur les côtés, en position supérieure et inférieure, de 2 bouchons à vis de 40 mm de diamètre, munis de vannes permettant la circulation des gaz pour l'analyse des mélanges, ainsi que le soutirage des grains (après dévissage). L'autre enceinte, en forme de poche, est en film multicouches, composé d'un feuillet en aluminium recouvert extérieurement de polyester et intérieurement de polyéthylène. La fermeture est assurée par replis et serrage de l'ouverture supérieure (modèle B). L'enceinte réalisée avec ce dernier matériau est équipée également d'ajutages pour les opérations de contrôle ou d'injection des gaz et pour l'échantillonnage périodique du grain (bouchons à vis de 30 mm de diamètre).

Une masse de 20 kg de riz paddy, dans laquelle on a ajouté du riz cargo infesté par le charançon du riz, *Sitophilus oryzae* (L), a été introduite dans chaque enceinte. Le pourcentage de grains contenant des formes cachées a été déterminé sur les lots de riz servant à l'élevage de masse des insectes, par contrôle radiographique, pour déterminer la quantité de grain infesté à introduire avec le grain sain. La masse de riz infesté, ajoutée à chaque enceinte, contenait environ 400 formes juvéniles de *S. oryzae*. Il y a été rajouté 80 adultes libres, au moment du remplissage. L'humidité du grain à la mise en place de l'essai était de 16,7%.

Le grain occupait environ 2/3 du volume intérieur des enceintes et les fluctuations du volume gazeux interne pendant l'expérience ont été compensées par la déformation de l'enceinte, dans laquelle il n'y a eu ni pression ni dépression.

Chaque modèle d'enceinte a reçu la même gamme de traitements, ce qui correspond à 2 situations par «traitement».

Après la fermeture étanche, l'atmosphère interne de 2 enceintes de chaque modèle a été remplacée, soit par de l'anhydride carbonique pur, soit par un mélange à parts égales (1/1) d'air et de CO₂. Une enceinte de chaque type est demeurée sans traitement (autoconfinement). Les atmosphères modifiées ont été introduites par l'ajutage situé en partie basse des enceintes, et l'injection a été interrompue lorsque la composition de l'atmosphère interne correspondait à celle mesurée à l'évent de dégazage, qui a été fermé hermétiquement ensuite.

Une poche de chaque type, qui a été maintenue ouverte pour permettre les échanges gazeux avec l'air ambiant, a servi de témoin de référence.

L'ensemble du dispositif expérimental a été placé dans un local climatisé à (30 ± 2) °C.

Des prélèvements hebdomadaires d'échantillons de 200 g de grain ont permis de contrôler l'évolution des populations d'insectes. Le grain est prélevé par l'ajutage inférieur, qui est refermé aussitôt après le prélèvement pour limiter les échanges gazeux. Le dénombrement des adultes libres est effectué après tamisage des échantillons. L'émergence des adultes issus de formes juvéniles cachées est suivie pendant 6 semaines d'incubation à 30 °C et 75% HR en chambre climatisée (méthode de référence AFNOR NF V 03-742, 1987), où les échantillons sont placés après la mesure de la désorption du CO₂.

Les mesures des concentrations des gaz à l'intérieur des enceintes ont été réalisées avant et après chaque prélèvement de grain, dans un circuit fermé placé en dérivation extérieure à l'enceinte. Le gaz de l'enceinte est pompé par l'ajutage inférieur et passe sur 2 analyseurs connectés en série, avant d'être renvoyé dans l'enceinte par l'ajutage supérieur. La teneur en anhydride carbonique est déterminée par un catharomètre HM BOX 40® (précision 0,25%); celle de l'oxygène par un oxymètre paramagnétique HM 16 G® (précision 0,2%).

L'évaluation du niveau de CO₂ adsorbé par le grain est obtenue par la mesure d'un critère de désorption :

– on mesure la quantité de CO₂ désorbée sous un flux d'air sans CO₂ qui passe sur l'échantillon au débit de 1 l/min. Le critère de désorption choisi est la quantité instantanée de CO₂ dans le flux d'air après 10 min de balayage. Ce niveau est normalement corrélé avec la quantité de CO₂ adsorbée sur le grain (Yamamoto et Mitsuda, 1980). À partir de l'analyse régulière des compositions gazeuses dans les enceintes et de l'indice de désorption sur les prélèvements, on a quantifié les différentes causes d'évolution de la composition gazeuse. L'évaluation des fuites aux prélèvements, de la porosité générale de l'enceinte, de l'adsorption des gaz par le grain a permis d'aboutir à la modélisation sommaire de la cinétique de variation de la composition de l'atmosphère intergranulaire pendant l'expérience.

Pour modéliser de façon sommaire les points de consommation et de fuite de CO₂, un essai annexe a été réalisé au laboratoire, à température et pression de gaz constantes, à l'intérieur d'une poche souple de 11 l de capacité, immergée dans un bac à volume constant, rempli d'eau. La mesure de la quantité de CO₂ adsorbée par 2 kg de riz paddy placé dans la poche a été obtenue en mesurant la quantité d'eau introduite dans le bac pour maintenir le niveau initial.

Pour déterminer l'importance de la respiration des grains et des insectes dans le processus d'évolution des compositions gazeuses en conteneurs étanches, nous avons mesuré en laboratoire leur production de CO₂ sous différentes conditions, afin de pouvoir transposer ces valeurs à nos conditions expérimentales. Les mesures ont été réalisées avec un analyseur à infrarouge Ultramat II (® Siemens) à circuit ouvert sous flux d'air dépourvu de CO₂, renouvelé au débit de 1 l/min dans le récipient de mesure.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

Modification globale de la composition gazeuse dans les enceintes

La figure 1 montre l'évolution des concentrations en CO₂ dans les différentes poches du modèle B. On observe pendant la 1^{re} semaine, avant tout prélèvement, d'importantes fluctuations autour de la courbe moyenne de décroissance, dues aux différentes réactions physiques du gaz sur le grain et à l'activité des insectes : adsorption du CO₂, respiration des insectes, des microorganismes et des grains. Ces phénomènes sont observés tant avec le gazage au CO₂ pur qu'avec le mélange CO₂/air, avec toutefois moins d'amplitude dans ce dernier cas. Des différences sensibles d'évolution dans le temps de la composition de l'atmosphère modifiée ont été enregistrées en fonction de la concentration initiale en CO₂.

Les fluctuations alternées autour de la tendance moyenne, enregistrées en début d'expérience sur les concentrations en CO₂ dans les enceintes dont on a modifié l'atmosphère interne avec ce gaz, semblent résulter d'antagonismes entre la production et l'adsorption du CO₂.

On peut faire l'hypothèse que les insectes sont inhibés par la trop forte concentration en CO₂ libre et ne participent pas à ces processus. Ainsi, il se produirait une adsorption rapide du CO₂ sur le grain, la baisse de pression partielle qui en résulte étant compensée plus lentement

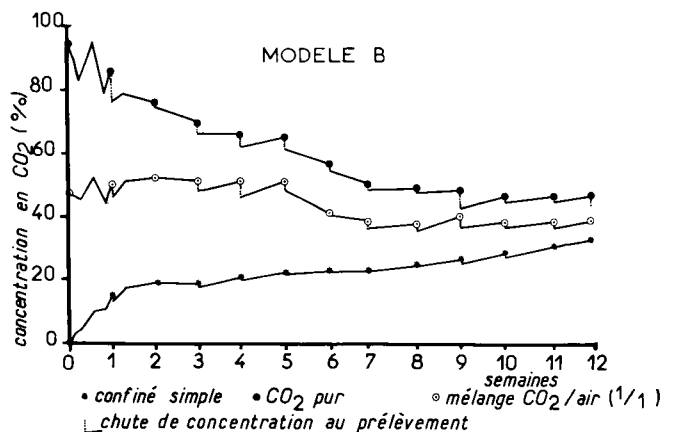


Fig 1. Variation des concentrations en CO₂ dans 3 enceintes hermétiques de type «B» au cours de la conservation de riz paddy, après injection initiale de mélanges gazeux enrichis en CO₂ ou non enrichi (confiné) et avec prélèvement de grain hebdomadaire.

par la respiration du grain, qui pourrait même être réactivée par la libération d'oxygène (déplacée au cours de l'adsorption du CO_2) dans l'espace intergranulaire, au cours des premiers jours. Cela permettrait d'expliquer le renversement de tendance à la décroissance de la concentration en CO_2 observé 2 à 3 jours après la mise sous gaz.

Le phénomène est moins évident dans les enceintes les moins étanches du modèle A (fig 2), l'entrée régulière d'oxygène en faible quantité pouvant logiquement atténuer l'amplitude de la fluctuation de la concentration en CO_2 , si elle est relative au processus supposé. Ce phénomène qui se manifeste en début d'expérience de stockage peut avoir beaucoup d'influence sur la tolérance des insectes nuisibles (et notamment des formes internes au grain) et fera l'objet d'une étude approfondie sur la relation entre l'adsorption du CO_2 dans le grain et l'effet létal sur les formes internes de l'insecte modèle *S oryzae*, en conditions mieux contrôlées.

À partir d'une semaine de conservation, à la date du 1^{er} prélèvement, on note une évolution plus régulière de la teneur en CO_2 avec la diminution progressive de concentration avec le CO_2 pur, et une stabilisation dans le cas du mélange à 50% de CO_2 . Les analyses de la composition gazeuse effectuées avant et après le soutirage du grain, qui reflètent les perturbations au point de prélèvement, montrent que celui-ci n'entraîne pas d'effets majeurs sur la composition globale. Entre 2 prélèvements hebdomadaires, un rétablissement presque total du taux de CO_2 est observé; à l'analyse suivante, après une semaine, l'homogénéisation de l'atmosphère se réalise à nouveau par épuisement de l'oxygène, dans les enceintes bien hermétiques (modèle B),

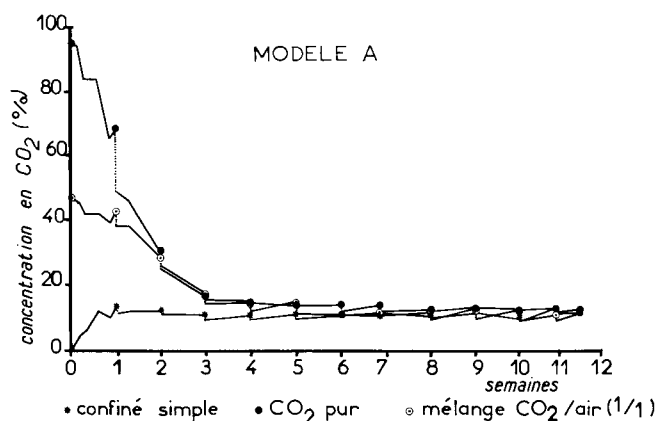


Fig 2. Variation des concentrations en CO_2 dans 3 enceintes hermétiques de type «A» au cours de la conservation de riz paddy, après injection initiale de mélanges gazeux enrichis en CO_2 (prélèvement hebdomadaire de grain).

indépendamment de la concentration initiale en CO_2 dans le gaz injecté. Par prélèvement, la perte relative en CO_2 , localisée au point de soutirage, s'établit en moyenne à 5,8% pour l'enceinte sous CO_2 pur, 5,4% pour le mélange à parts égales CO_2 /air et 3,4% pour le conteneur de conservation en atmosphère confinée (modèle B). Ces observations montrent la bonne étanchéité de ce type d'enceinte, représentée notamment par l'élévation régulière et continue de la concentration du CO_2 avec le lot de grain maintenu en atmosphère confinée seulement (fig 1).

En comparaison avec le modèle A (fig 2), une différence notable d'étanchéité se manifeste. Dans ce type d'enceinte, il est observé des chutes de concentration en CO_2 nettement plus rapides à partir des mélanges gazeux contenant une forte proportion. Mais la tendance des variations observées au cours des premiers jours de l'essai est néanmoins comparable à celle observée sur l'autre modèle. Dès la 3^e semaine avec ce modèle, des valeurs similaires de concentration en CO_2 s'établissent entre les 3 traitements où l'atmosphère interne est modifiée (y compris l'autoconfinement), les valeurs se stabilisant pendant la suite de l'expérience à un niveau qui correspond à l'équilibre des échanges avec l'extérieur. Avec ce type d'enceinte, les pertes moyennes par prélèvement sont de 8% pour le cas du CO_2 pur, 13,4% avec le mélange CO_2 /air et 9,1% en autoconfinement.

En fin d'expérimentation, après 84 j de conservation, les pertes globales en CO_2 par rapport aux concentrations initiales sont évaluées respectivement à 53% et 21% dans les conditionnements par le CO_2 et le mélange CO_2 /air respectivement, en modèle «B» et, 87% et 76%, pour ces mêmes traitements en modèle «A».

Évaluation de la désorption

La figure 3 B montre une augmentation de l'intensité de désorption du CO_2 entre le début de l'exposition et la 3^e semaine, suivie d'une chute assez sensible au cours de la semaine suivante dans les poches de type «B». Par la suite, le niveau de désorption se stabilise, indiquant qu'il s'instaure un équilibre des échanges de dioxyde de carbone entre la concentration en phase gazeuse intergranulaire et la quantité adsorbée par la matière sèche du grain (équilibre de sorption). La sorption atteint son maximum au bout de 21 j ce qui peut être considéré, dans nos conditions

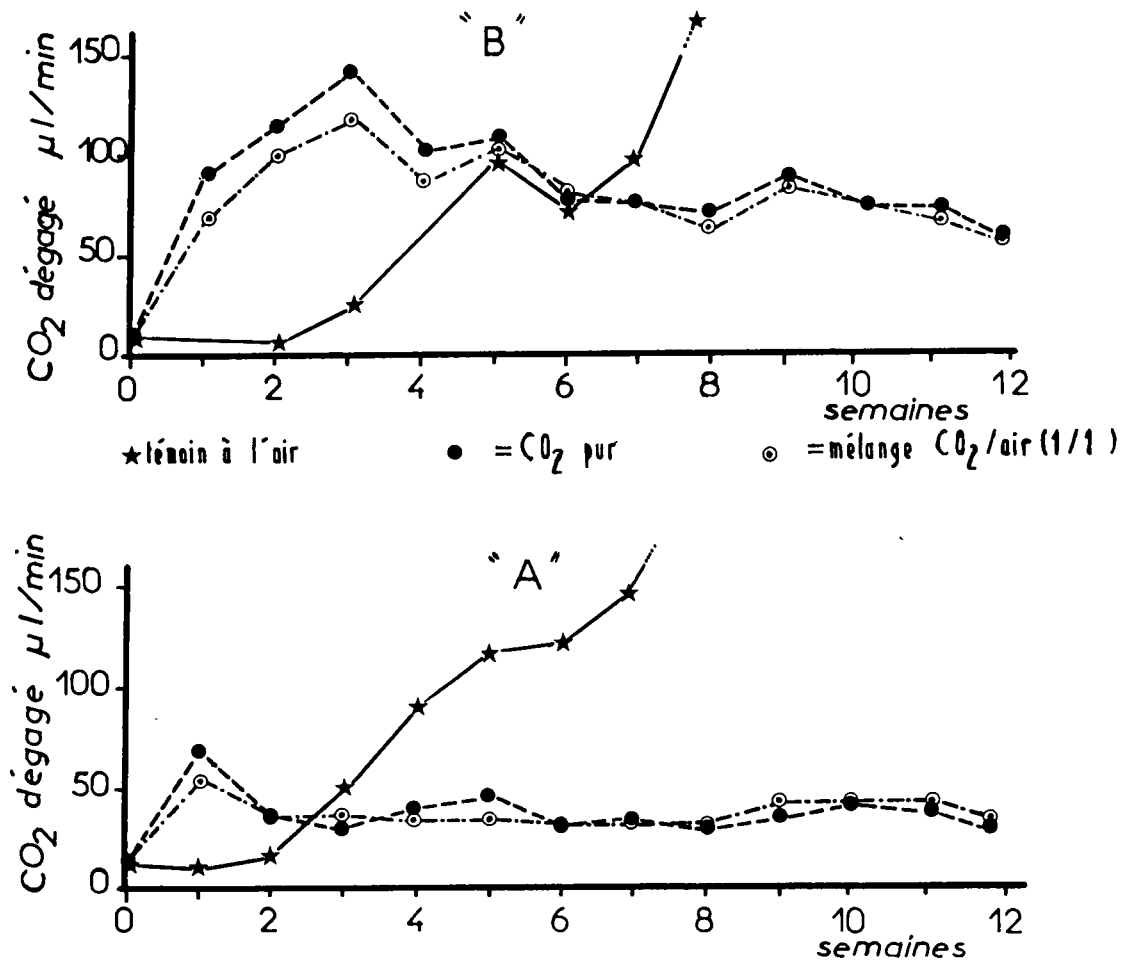


Fig 3. («B» et «A») Mesure du critère de niveau d'adsorption du CO_2 à différentes périodes de stockage de riz paddy infesté, placé dans des enceintes hermétiques de type «B» (1^{re} partie) ou de type «A» (2^e partie), dans lesquelles ont été introduits des mélanges gazeux enrichis en CO_2 (comparaison avec l'enceinte témoin ouverte à l'air libre).

expérimentales, comme le temps minimal nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption atmosphère/grain. À partir de ce moment, le niveau de l'adsorption du CO_2 tend à décroître à la même allure que la concentration interstitielle en CO_2 , indiquant l'existence d'une corrélation entre adsorption et concentration intergranulaire, tendance déjà observée par d'autres auteurs (Mitsuda et Yamamoto, 1980). Le niveau de saturation des sites d'adsorption du CO_2 dans le grain dépend donc de la pression partielle dans l'espace intergranulaire.

Les mêmes observations sont enregistrées à partir des mesures réalisées sur les poches du type «A», moins étanches (fig 3A) où les niveaux de désorption atteignent déjà leur valeur maximale au bout de 7 j seulement, confirmant une étroite dépendance de l'adsorption avec la teneur en CO_2 qui, dans ce cas-là, a chuté rapidement après l'injection. Les échanges d'adsorption du CO_2 s'effectuant à un niveau de concentration in-

tergranulaire inférieur à celui des enceintes de type «B», il est logique de constater une plus grande rapidité d'arrivée à la valeur d'équilibre.

En calculant le rapport entre la désorption et la concentration correspondante du gaz, on s'aperçoit que cet équilibre physique, appelé quotient d'adsorption (Q_{ad}) est d'autant plus élevé que la concentration en CO_2 est modérée, comme par exemple dans l'enceinte en confiné simple (fig 4) et qu'il tend à se stabiliser autour d'une valeur moyenne lorsque l'équilibre des échanges est atteint. Il existe une différence très importante dans la latence pour l'accomplissement de l'équilibre atmosphère/grain par rapport à celle signalée par Mitsuda et Yamamoto (1980). Ces 2 auteurs l'ont évaluée à 7 j, alors qu'elle dure au minimum 3 semaines dans le cas présent, avec de fortes concentrations en CO_2 dans l'espace intergranulaire.

Dans l'essai d'adsorption réalisé en conditions de laboratoire, on a noté une «consommation»

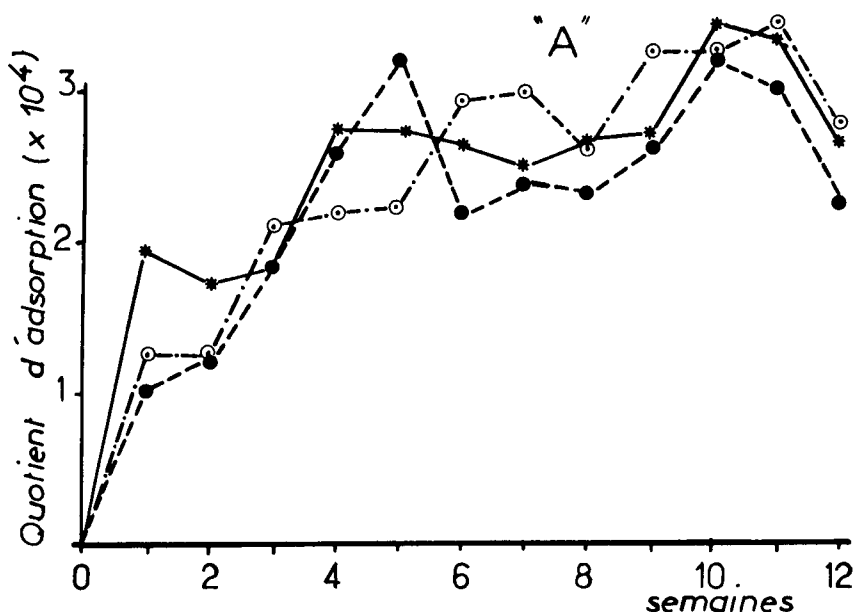
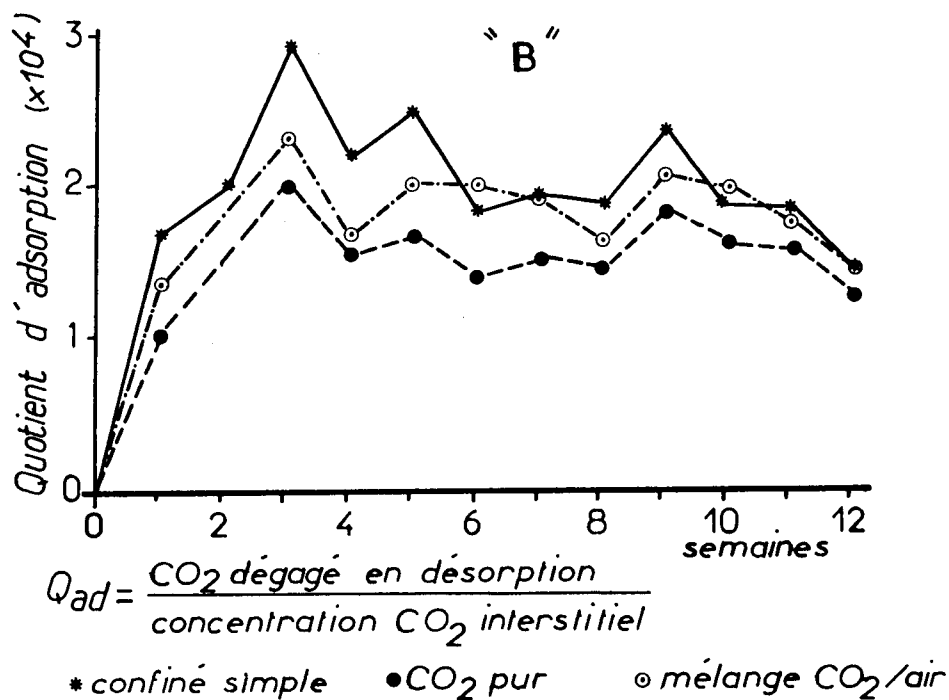


Fig 4. («B» et «A») Évolution du quotient d'adsorption du CO₂ Q_{ad} (voir texte) pendant la conservation de riz paddy en enceintes hermétiques de type «B» (1^{re} partie) ou de type «A» (2^e partie), dans lesquelles ont été introduits des mélanges gazeux enrichis en CO₂ (comparaison avec l'adsorption en confiné simple sans adjonction de gaz).

de 1,85 l de CO₂ pour 2 kg de riz paddy (à 13% de teneur en eau) au bout de 12 j d'expérience à la température de 20° C (fig 5). L'équation de la courbe d'adsorption dans ces conditions est la suivante :

$$y = 2 - 2,05(e^{-0,285x}) \text{ (avec } y \text{ en l et } x \text{ en j)}$$

La figure 6 montre la progression polynomiale asymptotique de ce phénomène transposé au cas de l'expérience de conservation du riz dans les enceintes de type «B» ayant reçu le mélange CO₂/air.

La valeur maximale (asymptote d'adsorption) va fluctuer selon les conditions du milieu physique ou selon les caractéristiques du grain stocké. Mais, nous avons observé que la quantité maximale adsorbée variait peu dans le cas où le CO₂ était remplacé par le mélange CO₂/air à parts égales.

On peut en déduire que, sous une concentration élevée en CO₂ (> 60%), sur 1 kg de riz paddy il peut être adsorbé 1 l de CO₂, ce qui représente 0,2% de son poids en gaz. Cela expli-

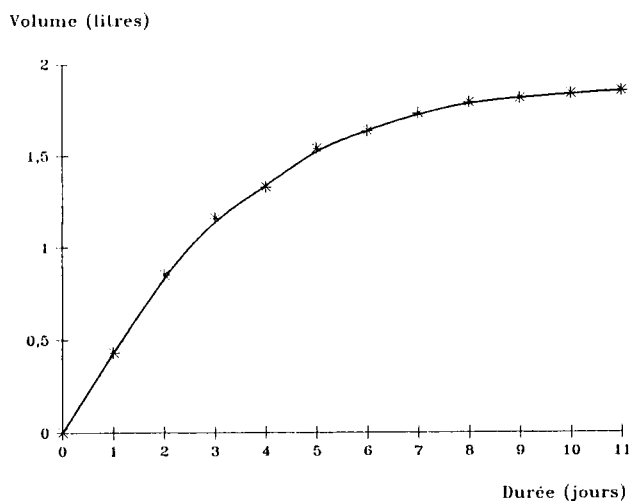


Fig 5. Adsorption de l'anhydride carbonique sur 2 kg de riz paddy à la pression atmosphérique normale, en enceinte étanche, dans les 11 premiers j qui suivent l'injection de gaz pur.

que la forte dépression enregistrée dans les cellules étanches par suite d'introduction du CO_2 en une seule injection à forte concentration. Un certain niveau de vide pourrait même être obtenu à partir d'une cellule ne concédant pas plus de volume résiduel libre – espace intergranulaire compris – que celui occupé par les grains. Cependant, ce phénomène est en partie atténué par l'effet de la dépression qui limite l'adsorption du CO_2 si la structure de stockage est apte à supporter cette contrainte. Sinon, il sera nécessaire d'injecter le volume de gaz nécessaire à la compensation de l'adsorption, par exemple en utilisant un «réservoir souple» relié à la cellule de stockage et qui jouera le rôle d'un «poumon d'adsorption-désorption» dans le cas précis où l'enceinte serait très étanche et ne pourrait supporter une dépression importante pour des raisons de solidité mécanique (cas des cellules étanches en tôles minces).

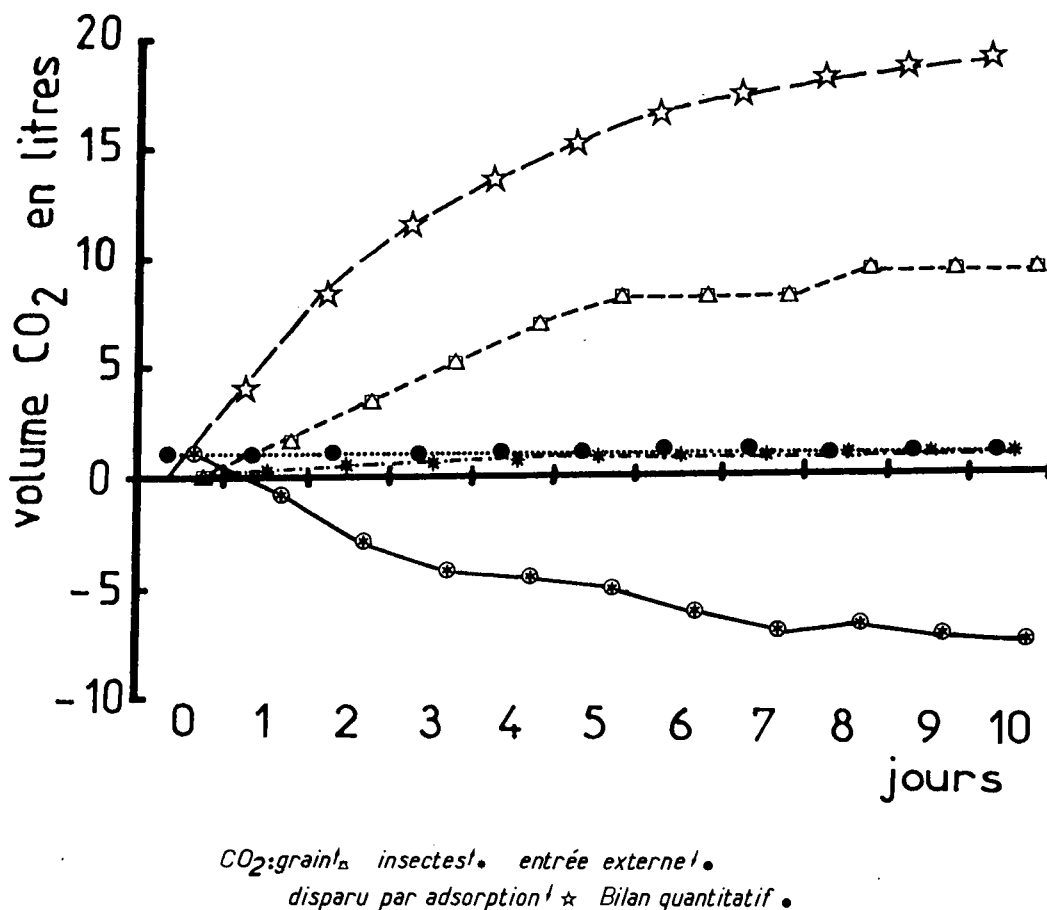


Fig 6. Modèle théorique d'adsorption du CO_2 dans 20 kg de riz paddy humide, infesté par *S oryzae*, pendant 10 j de conservation hermétique, après injection initiale d'un mélange gazeux à 50% de CO_2 dans les enceintes (excipient = air).

Évaluation de la production quantitative de CO₂ par les grains et les insectes

Les mesures de dégagement de CO₂ par le grain et par les différents stades de *S oryzae*, identifiés par radiographie des grains (tableau I) ont permis d'établir les courbes théoriques d'augmentation de concentration en CO₂ dans nos enceintes expérimentales, en conditions de stockage confiné, en tenant compte des conditions de l'expérimentation : respect du rapport poids de grain/volume libre, du taux d'infestation par les insectes, de la température ambiante et de l'humidité du grain. Sur la figure 7 sont comparées les valeurs théoriques enregistrées en laboratoire et les valeurs effectivement observées en cours d'expérimentation pour les 2 modèles de poches étudiés. (Les valeurs en concentration théoriques, différentes entre les 2 modèles,

Tableau I. Production de dioxyde de carbone respiratoire de plusieurs stades juvéniles (formes cachées) et d'adultes de *S oryzae* (A) et de riz paddy à différentes teneurs en eau (B), à 2 températures.

(A)

Stade et (nombre)	Température °C	Volume de CO ₂ rejeté en ml/j
Larve 2 ^e (100)	25	12,8
	30	16,5
Larve 4 ^e (100)	25	42,0
	30	52,5
Nymphe (100)	25	12,5
	30	18,3
Adulte (100)	25	5,3
	30	10,6

(B)

Teneur en eau (% MH)	Température °C	Volume de CO ₂ rejeté/kg de paddy en ml/j
15,5	25	6,3
	30	10,4
16,8	25	57,6
	30	86,4
18,6	25	92,2
	30	164,2
20,5	25	185,7
	30	424,8
22,4	25	685,4
	30	712,8

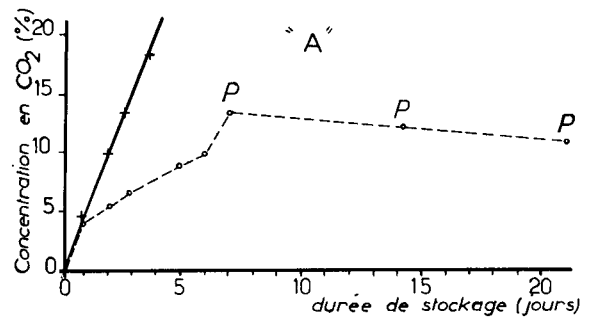
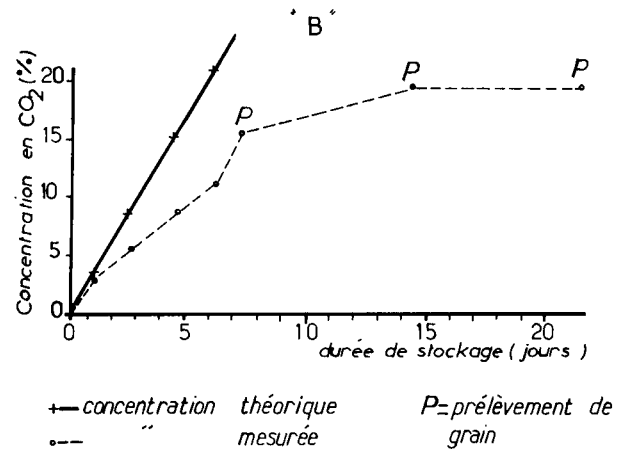


Fig 7. («B» et «A») Comparaison de la teneur en CO₂ théorique (obtenue par le calcul) avec la teneur réellement mesurée dans des enceintes étanches de type «B» (1^{re} partie) ou de type «A» (2^e partie) contenant du riz paddy humide (teneur en eau initiale 16,8%), au cours du début de la conservation hermétique sans adjonction de gaz (confiné simple).

tiennent compte d'une différence de volume total disponible : 48,4 l dans «B» et 38,4 l dans «A»).

Ces augmentations de concentration théorique résultant de la respiration des grains, avec insectes, sont représentées par des droites limitées par le seuil d'épuisement de l'oxygène. Ce calcul n'est valable qu'en admettant la structure parfaitement étanche, d'une part et l'activité respiratoire non inhibée ni limitée, d'autre part. Le seuil de 20% de CO₂ serait atteint en confiné au bout de 4 j dans le modèle «A» et 5,5 j à l'intérieur du modèle «B» dans les conditions expérimentales semblables à celles de l'expérience décrite. À titre de comparaison, on n'obtiendrait ces mêmes niveaux qu'au bout de 18 et 21 j en utilisant un riz infesté à taux égal, mais à une teneur en eau plus faible, de 15,5% au lieu de 16,8%. Ces durées seraient alors nettement insuffisantes pour détruire les insectes dans une enceinte seulement hermétique, sans addition de gaz, avec prélèvement hebdomadaire de grain. La courbe représentant les valeurs observées à l'intérieur des enceintes montre la perte de rendement de la conversion respiratoire d'oxygène en dioxyde de carbone (théoriquement volume

pour volume), dans chacun des 2 modèles (fig 7 A, B). L'écart entre les valeurs théoriques et mesurées est relatif à la diminution de l'activité des insectes sous l'effet de l'accumulation du CO₂ et à l'existence de microfuites (dues à la porosité du film plastique ou au manque d'étanchéité des systèmes d'obturation des enceintes).

En comparant les valeurs de concentration obtenues au bout de 24 h de stockage, représentatives des phénomènes respiratoires non limités par la baisse, encore faible, de la teneur en oxygène, on peut observer la proximité des valeurs théoriques et mesurées : respectivement 3,4 et 3% pour le modèle «B»; 5,1 et 4,5% de CO₂ pour le modèle «A», ce qui représente un écart relatif de concentration de 12% dans le premier cas et 22% dans le second. Ces observations initiales se confirment par la suite. L'allure de la courbe tracée avec les mesures effectuées les jours suivants s'écarte de plus en plus de la droite théorique et beaucoup plus dans le cas du modèle «A» que dans celui du modèle «B». Ceci traduit aussi la différence d'étanchéité précédemment observée lors des analyses des évolutions comparées des concentrations en CO₂, quel que soit le mélange gazeux introduit.

CONCLUSION

L'analyse des différentes causes de la fluctuation de la composition gazeuse pendant la conservation de paddy semi-humide en enceintes étanches, avec ou sans adjonction intergranulaire préalable d'une atmosphère enrichie en CO₂, révèle l'importance de l'adsorption du CO₂.

En début de stockage, l'antagonisme entre la production métabolique de CO₂ (grain, microorganismes et insectes, dans une moindre mesure) et l'adsorption par le grain, qui déplace l'oxygène présent dans la matière poreuse du grain, provoque de fortes fluctuations de concentration en CO₂. Leur amplitude paraît proportionnelle à la teneur initiale en CO₂ dans le mélange utilisé pour remplacer l'atmosphère du conteneur étanche et dépend de l'étanchéité de l'enceinte.

Plus la teneur en CO₂ est forte dans le gaz injecté, plus la quantité adsorbée dans le grain sera élevée. Mais, la quantité maximale adsorbée varie peu entre la teneur de 50% de CO₂ dans l'atmosphère modifiée et la teneur de 100% et elle peut atteindre 1 l de CO₂ adsorbé par kg de grain. L'équilibre d'adsorption est atteint seulement 3 semaines après l'injection du CO₂ pur, 50% de l'adsorption ayant lieu en 2,5 j et 90% en 9 j.

Ces observations permettent d'orienter les modalités d'utilisation pratique du procédé de désinsectisation des céréales par les atmosphères enrichies en CO₂ et notamment, précisent l'intérêt des concentrations moyennes en CO₂.

On montre que la disparition du CO₂ intergranulaire par adsorption peut être, au moins partiellement, compensée par la production de CO₂ par le grain dans nos conditions expérimentales de stockage de grain humide. Néanmoins, la production de CO₂ métabolique s'arrête lorsque l'oxygène est consommé, ce qui se réalise en une durée d'environ 10 j avec le mélange CO₂/air. Les insectes, à la densité utilisée (20 formes cachées et 4 adultes/kg de paddy), participent très peu à la production de CO₂ métabolique en comparaisons avec le grain et la flore qu'il héberge (Haryadi, 1987); avant leur mort leur production représente environ 10% de celle produite par le grain lui-même et seulement 5% du potentiel d'adsorption total du grain.

Dans le cas de grain sec, l'évolution des concentrations gazeuses serait totalement bouleversée ainsi que l'importance des différents facteurs de perturbation de l'équilibre adsorption/production de CO₂.

Les conséquences pratiques de cette étude sont sur 3 plans :

- les effets résultant de l'interaction grain/CO₂ (phénomène d'adsorption) peuvent créer des contraintes mécaniques importantes sur les cellules de stockage rigides, en cas d'utilisation d'atmosphères modifiées à forte teneur en CO₂;
- dans le cas de cellule étanche de grandes dimensions, un volume de compensation de l'adsorption du gaz sur le grain est à prévoir, soit sous la forme de «poumons» (technique appliquée en France), soit en prévoyant des soupapes permettant l'admission d'air extérieur (à la base de la cellule) (Banks et Annis, 1980), soit en injectant l'atmosphère modifiée pendant toute la période d'adsorption pour compenser le volume adsorbé progressivement et en utilisant la recirculation forcée (Navarro *et al*, 1986) ;
- dans des sacs en matière plastique souple, ayant une très bonne étanchéité, l'injection de mélanges gazeux à pression partielle en CO₂ élevée peut aboutir à la mise sous vide partiel de l'enceinte, si elle est étroitement ajustée, ce qui est parfois recherché pour certains types de conditionnements de petit volume unitaire.

Ces différents résultats pourraient orienter des développements originaux de la technique de conservation par les atmosphères hypercar-

biques des denrées sèches, en cellules, enceintes, sacs ou sachets étanches.

REMERCIEMENTS

Les auteurs expriment leur gratitude à G Marchegay et à B Fuzeau pour l'aide apportée à la réalisation de ce travail et à celle des illustrations graphiques. Ils remercient également Y Haryadi qui est à l'origine de l'expérience générale de conservation qui a permis d'éprouver les modèles.

RÉFÉRENCES

- Annis PC (1986) Towards rational controlled atmosphere dosage schedules : a review of current knowledge. *In: Proc 4th Int Working Conf Stored-Product Protection* (Donahaye E, Navarro S, eds) Tel Aviv, 128-148
- Banks HJ, Annis PC (1980) Conversion of existing grain storage structure for modified atmosphere use. *In: Controlled Atmosphere Storage of Grains* (Shejbal J, ed) Elsevier, Amsterdam, 461-473
- Fleurat-Lessard F, Le Torc'h JM (1991) Influence de la teneur en oxygène sur la sensibilité des stades juvéniles de *Sitophilus* spp (Col *Curculionidae*) au dioxyde de carbone au cours de séjours en atmosphère modifiée. *Entomol Exp Appl* 58, 37-47
- Haryadi Y (1987) Critères qualitatifs et technologiques associés à la multiplication du charançon du riz, *Sitophilus oryzae* (L) (Col *Curculionidae*) dans un stock de riz paddy au cours de sa conservation en enceintes étanches sous atmosphères modifiées et en conditions de climat tropical, DAA ENSA Montpellier, 29 p
- Mitsuda H, Yamamoto A (1980) Advances in grain storage in a CO₂ atmosphere in Japan, *In: Controlled Atmosphere Storage of grains*, (Shejbal J, ed) Elsevier, Amsterdam, 235-246
- Navarro S, Jay EG, Leesch JG (1986) Recirculation rate requirements for adequate distribution of carbon dioxide in grain bins. *Trans ASAE*, 29, 1348-1354
- Yamamoto A, Mitsuda H (1980) Characteristics of carbon dioxide gas adsorption by grain and its components; *In: Controlled Atmosphere Storage of Grains*, (Shejbal J, ed) Elsevier, Amsterdam, 247-