

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 01.04.92.

③0 Priorité : 29.11.90 JP 32544790.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 25.09.92 Bulletin 92/39.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : *Société dite: NIPPON KAYAKU
KABUSHIKI KAISHA — JP.*

⑦2 Inventeur(s) : Saito Hitoshi, Hayashimoto Shigeo et
Matsumoto Mutsumi.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Lavoix.

⑤4 Procédé pour éviter les altérations chimiques de légumes, fruits ou fleurs provoquées par le bromure de méthyle et agent utilisable dans ce procédé.

⑤7 L'invention concerne un procédé pour éviter les altérations chimiques de légumes, fruits ou fleurs provoquées par le bromure de méthyle.

Le procédé consiste à maintenir les légumes, fruits ou fleurs, ayant été fumigés avec du bromure de méthyle, avec une amine.

Domaine d'application: désinfection et conservation des produits végétaux.

FR 2 674 101 - A1



La présente invention concerne un procédé pour éviter les altérations chimiques de légumes, fruits ou fleurs provoquées par le bromure de méthyle restant après leur fumigation, et un agent d'élimination du bromure de méthyle.

Des systèmes de mise en quarantaine des plantes ont été institués dans divers pays afin d'éviter l'invasion de maladies et d'insectes nuisibles qui portent gravement atteinte aux cultures dans leurs propres pays. Lorsqu'une maladie ou un insecte nuisible est découvert à la suite d'un examen de plantes importées, ces plantes sont désinfectées, par exemple par fumigation, ou sont jetées. Il est parfois nécessaire, selon les types ou les zones de culture des légumes, fruits ou fleurs, de fumiger préalablement les produits dans les régions (pays) de culture. Des fumigants d'usage courant comprennent l'acide cyanhydrique et le bromure de méthyle. Dans le cas notamment de la fumigation avec du bromure de méthyle, on observe parfois des altérations chimiques sur les légumes, fruits ou fleurs, selon leurs types ou les conditions de fumigation employées. En effet, les légumes, fruits ou fleurs subissent une modification de couleur de leur péricarpe, une détérioration de leur partie intérieure ou une diminution de leur durée de conservation après la fumigation. Ainsi, ces altérations chimiques, qui réduisent la valeur marchande des plantes cultivées, posent un grave problème. Cependant, l'élimination des maladies et insectes nuisibles est un impératif prioritaire et il n'existe donc à l'heure actuelle aucun moyen pour éviter ces altérations chimiques.

Dans ces circonstances, la présente invention a pour but de fournir un procédé pour éviter les altérations chimiques de légumes, fruits ou fleurs provoquées par le bromure de méthyle, et un agent d'élimination du bromure de méthyle.

Il a été rapporté que les altérations chimiques provoquées par le bromure de méthyle ne peuvent être évitées

simplement en éliminant le bromure de méthyle de l'atmosphère dans laquelle sont placés les légumes, fruits ou fleurs et qu'il est important d'éliminer rapidement le bromure de méthyle se trouvant à la surface des légumes, fruits ou fleurs et envahissant de surcroît leur partie intérieure. En conséquence, la Demanderesse a effectué des études approfondies sur des agents à utiliser pour éliminer rapidement le bromure de méthyle se trouvant à la surface de légumes, fruits ou fleurs et envahissant leur partie intérieure. Elle a ainsi découvert que les altérations chimiques provoquées par le bromure de méthyle peuvent être évitées et que, de plus, la qualité des légumes, fruits ou fleurs peut être efficacement préservée après la fumigation en maintenant les légumes, fruits ou fleurs, qui ont été fumigés avec du bromure de méthyle, avec (A) au moins un composé choisi parmi l'acide chlorique, l'acide chloreux, l'acide hypochloreux, l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux et leurs sels et/ou (B) une amine, ce qui a mené à bien la présente invention.

Ainsi, la présente invention concerne:

(1) un procédé pour éviter les altérations chimiques de légumes, fruits ou fleurs provoquées par le bromure de méthyle en maintenant les légumes, fruits ou fleurs, qui ont été fumigés avec du bromure de méthyle, avec un agent d'élimination du bromure de méthyle qui comprend au moins un composé choisi parmi l'acide chlorique, l'acide chloreux, l'acide hypochloreux, l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux et leurs sels (désignés ci-après par "agent chimique A") et/ou une amine (désignée ci-après par "agent chimique B") ; et

(2) un agent d'élimination du bromure de méthyle (agent chimique A) qui comprend au moins un composé choisi dans le groupe formé par l'acide chlorique, l'acide chloreux, l'acide hypochloreux, l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux et leurs sels.

La présente invention sera maintenant décrite en détail.

L'agent chimique A (l'agent d'élimination du bromure de méthyle) sera d'abord décrit.

L'acide chlorique, l'acide chloreux, l'acide hypochloreux, l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux, l'acide hypophosphoreux, ou leurs sels (désignés ci-après par "composé C") ne sont pas particulièrement limités. Comme sels, on peut citer les sels de métaux alcalins et les sels de métaux alcalino-terreux, etc. Des exemples préférés en sont les chlorates, chlorites et hypochlorites (de préférence les sels de métaux alcalins et les sels de métaux alcalino-terreux, tels que les sels de sodium, potassium, calcium ou baryum), l'acide phosphorique, l'acide phosphoreux et l'acide hypophosphoreux. L'agent chimique A peut comprendre de plus un ou plusieurs composés choisis parmi les oxydes, peroxydes, chlorures, carbonates et sulfates de fer, titane, zirconium, molybdène, tungstène, zinc, argent, germanium, magnésium, calcium, strontium et baryum (désignés ci-après par "composé D"). Le composé D peut améliorer l'efficacité de l'agent chimique A pour l'élimination du bromure de méthyle. Le composé D peut être utilisé en une proportion arbitraire. Il est préférable d'utiliser 0 à 95 % en poids, mieux encore 5 à 70 % en poids, du composé D par rapport à la quantité totale des composés C et D. Il est en outre préférable d'utiliser le composé C, éventuellement avec le composé D, sous la forme d'un mélange avec un support poreux couramment utilisé. Des exemples préférés du support comprennent la silice, l'alumine, une silice-alumine, une zéolite, le talc, la terre de diatomées, le Kanuma-tsuchi (pierre ponce), un minéral argileux et le charbon actif. Cependant, la présente invention n'y est pas limitée et l'on peut utiliser à cet effet tout support couramment employé dans la pratique. Le support peut être utilisé en une proportion arbitraire. Il est préférable d'utiliser 10 à 90 % en poids, mieux encore 30 à 70 % en poids, du support par rapport à la quantité totale des composés C et D et du support. Les matières premières à

utiliser pour préparer l'agent chimique A dans la présente invention ne sont pas particulièrement limitées. Ainsi, on peut choisir à cet effet n'importe quelles matières disponibles, pourvu qu'elles puissent fournir chaque composant et que la composition précitée puisse ainsi être finalement obtenue. Le procédé de préparation n'est pas non plus particulièrement limité. Par exemple, les composants peuvent être mélangés tels quels de façon homogène les uns avec les autres, puis séchés et/ou calcinés, si nécessaire. L'agent chimique A ainsi obtenu peut être emballé, par exemple, dans un sac ou récipient perméable à l'air, soit tel quel (c'est-à-dire sous forme pulvérulente), soit après transformation en granulés.

L'agent chimique B sera maintenant décrit. L'amine n'est pas particulièrement limitée. Des exemples préférés en sont une amine fortement basique telle que la triéthylamine, la triéthylènediamine, l'hexaméthylènetétramine, l'éthanolamine, la morpholine, la pipérazine et une alkylaminopyridine, par exemple une (alkyle en C_1-C_6)aminopyridine. On peut utiliser une seule de ces amines ou un mélange d'entre elles. Bien que l'amine puisse être utilisée telle quelle, il est préférable en pratique de l'utiliser à l'état adsorbé sur un support poreux. Le support poreux n'est pas particulièrement limité. Des exemples préférés en sont la silice, l'alumine, une silice-alumine, une zéolite, le talc, la terre de diatomées, le Kanuma-tsuchi (pierre ponce), un minéral argileux et le charbon actif. Il est particulièrement préférable d'utiliser du charbon actif. Le support poreux et l'amine peuvent être utilisés en un rapport arbitraire. Il est préférable d'utiliser 5 à 100 % en poids, mieux encore 10 à 40 % en poids, de l'amine par rapport à la quantité totale du support poreux et de l'amine. De même que l'agent chimique A, l'agent chimique B peut être emballé dans un sac ou récipient perméable à l'air. Il est également possible d'emballer un mélange des agents chimiques A et B, par exemple dans un seul sac.

Le procédé de la présente invention peut être facilement exécuté, par exemple en plaçant l'agent chimique A et/ou l'agent chimique B à proximité des légumes, fruits ou fleurs.

5 Après la fin de la fumigation avec le bromure de méthyle, les légumes, fruits ou fleurs sont généralement emballés dans des boîtes en carton ondulé ou en mousse de polystyrène. Dans un mode de réalisation de la présente invention, l'agent chimique A et/ou l'agent chimique B
10 peuvent être gardés dans ces boîtes avec les légumes, fruits ou fleurs. Ainsi, le bromure de méthyle, même celui qui est adsorbé à l'intérieur des légumes, fruits ou fleurs, peut être éliminé et les altérations chimiques provoquées par le bromure de méthyle peuvent être évitées. Du point de vue
15 du maintien de la qualité des légumes, fruits ou fleurs par la suite, il est préférable d'utiliser l'agent chimique A ou une association des agents chimiques A et B. Si les agents chimiques A et B doivent être utilisés ensemble, leur rapport en poids peut être de préférence compris entre
20 1:0,01 et 1:100.

Le procédé de la présente invention est applicable à tous les légumes, fruits et fleurs qui doivent être soumis à une fumigation. Par exemple, il peut être appliqué à des fruits tels que pomme, agrumes (par exemple mandarine,
25 orange, citron ou pamplemousse), kiwi, plaquemine, poire, prune, raisin, cerise, abricot, melon et noix (par exemple cacahuète, noix de coco, noix de cajou, châtaigne et noix de ginkgo), à des légumes tels que céleri, laitue, aubergine, poivron, haricots en cosse, courge, pois, chou,
30 oignon, asperge et tomate, et à des fleurs telles qu'oeillet, muscari, rose, orchidée et ~~anthurium~~, bien que la présente invention n'y soit pas limitée.

La quantité de l'agent chimique A et/ou de l'agent chimique B à utiliser dans le procédé de la présente invention peut varier selon les légumes, fruits ou fleurs
35 fumigés par le bromure de méthyle. En général, le ou les

agents chimiques peuvent être utilisés de préférence en un taux de 0,001 à 10 % en poids, mieux encore de 0,1 à 5 % en poids, par rapport aux légumes, fruits ou fleurs.

Les légumes, fruits ou fleurs, ayant été fumigés
5 avec le bromure de méthyle, et l'agent chimique A et/ou l'agent chimique B peuvent être maintenus ensemble, de préférence à une température de -2 à 30°C, bien que la présente invention n'y soit pas limitée.

Selon la présente invention, les altérations
10 chimiques de légumes, fruits ou fleurs provoquées par le bromure de méthyle peuvent être aisément évitées.

La conservation prolongée des légumes, fruits ou fleurs avec l'agent d'élimination du bromure de méthyle ou l'amine de la présente invention n'exerce pas d'effet
15 nuisible sur la qualité des légumes, fruits ou fleurs.

Les exemples suivants sont donnés pour mieux illustrer la présente invention, mais non la limiter.

Exemple 1

Des pommes (Fuji) ont été fumigées avec 40 g/m³ de
20 bromure de méthyle à 10°C pendant 2 heures, puis exposées à l'air libre pendant 1 heure. Un agent chimique, ayant été préparé en mélangeant de façon homogène 15 parties en poids d'hypochlorite de calcium avec 85 parties en poids de charbon actif, a été introduit en une quantité de 40 g dans
25 un sac perméable à l'air en tissu non tissé, puis enfermé hermétiquement dans une boîte en mousse de polystyrène avec 10 kg des pommes traitées comme décrit ci-dessus, après quoi la boîte a été conservée à 0°C pendant 15 jours. Séparément, on a conduit une expérience témoin en procédant de la même
30 manière que décrit ci-dessus, mais sans introduire d'agent chimique dans la boîte. Le résultat fut que l'on a observé des altérations chimiques évidentes provoquées par le bromure de méthyle (c'est-à-dire un brunissement du péri-carpe et de l'intérieur du sarcocarpe) dans le cas du témoin
35 où aucun agent chimique n'avait été utilisé, tandis qu'on n'a observé aucun brunissement dans le cas expérimental où

l'agent chimique avait été utilisé. Le second jour après le début de la conservation, on a déterminé par analyse la quantité de bromure de méthyle contenu dans le gaz atmosphérique et à l'intérieur du sarcocarpe des pommes dans chaque cas. On a ainsi décelé une trace de bromure de méthyle dans le gaz contenu dans la boîte et à l'intérieur du sarcocarpe des pommes du cas témoin. En revanche, on n'a pas décelé de bromure de méthyle dans le gaz contenu dans la boîte et l'intérieur du sarcocarpe des pommes du cas expérimental.

10 Exemples 2 et 3

On a produit un agent chimique par le même procédé que celui de l'Exemple 1, mais en remplaçant l'hypochlorite de calcium qui y était utilisé par du chlorite de sodium (Exemple 2) ou du chlorate de potassium (Exemple 3). Ensuite, en utilisant chaque agent chimique ainsi obtenu, on a conduit un essai de la même manière qu'à l'Exemple 1. Les résultats ainsi obtenus étaient presque les mêmes que ceux obtenus dans le cas expérimental de l'Exemple 1.

Exemple 4

20 On a mélangé de façon homogène 60 parties en poids d'une solution aqueuse à 50 % d'acide hypophosphoreux et 70 parties en poids de charbon actif, et séché le mélange à 110°C. L'agent chimique ainsi obtenu a été introduit en une quantité de 20 g dans un sac perméable à l'air, puis enfermé hermétiquement dans une boîte en carton ondulé avec 300 g des haricots en cosse verts, ayant été fumigés avec 40 g/m³ de bromure de méthyle à 20°C pendant 3 heures, après quoi la boîte a été conservée au repos à 25°C pendant 2 jours. D'autre part, on a effectué une expérience témoin en procédant de la même manière que décrit ci-dessus, mais sans introduire d'agent chimique dans la boîte. Il en a résulté que les cosse ont viré au jaune et se sont desséchées dans le cas du témoin où l'on n'avait pas utilisé d'agent chimique, tandis qu'aucune altération chimique de cette sorte n'a été observée dans le cas expérimental où l'on avait utilisé l'agent chimique.

Exemples 5 et 6

On a produit un agent chimique par le procédé de l'Exemple 4, mais en remplaçant l'acide hypophosphoreux qui y était utilisé par une solution aqueuse à 50 % d'acide phosphoreux (Exemple 5) ou une solution à 50 % d'acide phosphorique (Exemple 6). En utilisant chaque agent chimique ainsi obtenu, on a conduit un essai de la même manière qu'à l'Exemple 4. Les résultats ainsi obtenus étaient presque les mêmes que ceux obtenus dans le cas expérimental de l'Exemple 4.

Exemple 7

On a mélangé de façon homogène, à l'état pulvérulent, 15 parties en poids d'hypochlorite de calcium, 10 parties en poids d'oxyde ferrique et 75 parties en poids de charbon actif. L'agent chimique ainsi obtenu a été introduit en une quantité de 20 g dans un sac perméable à l'air, puis enfermé hermétiquement dans une boîte en carton ondulé avec 5 kg de poires (20 seiki) ayant été fumigées avec 40 g/m³ de bromure de méthyle à 20°C pendant 3 heures, après quoi la boîte a été conservée au repos à 15°C pendant 10 jours. D'autre part, on a effectué une expérience témoin en procédant de la même manière que décrit ci-dessus, mais sans introduire d'agent chimique dans la boîte. Il en a résulté que les poires ont subi un brunissement à l'intérieur du sarcocarpe dans le cas témoin où l'on n'avait pas utilisé d'agent chimique, tandis qu'aucune altération chimique de cette sorte n'a été observée dans le cas expérimental où l'on avait utilisé l'agent chimique. Le second jour après le début de la conservation, on a déterminé par analyse la quantité de bromure de méthyle contenu dans le gaz atmosphérique et à l'intérieur du sarcocarpe dans chaque cas. On a ainsi décelé une trace de bromure de méthyle dans le gaz contenu dans la boîte et à l'intérieur du sarcocarpe des poires du cas témoin. En revanche, on n'a pas décelé de bromure de méthyle dans le gaz contenu dans la boîte et à l'intérieur du sarcocarpe des poires du cas expérimental.

Exemple 8

On a mélangé de façon homogène, à l'état pulvérulent, 15 parties en poids d'hypochlorite de calcium, 10 parties en poids d'oxyde ferrique, 10 parties en poids d'oxyde de zinc et 65 parties en poids de charbon actif. L'agent chimique ainsi obtenu a été introduit en une quantité de 40 g dans un sac perméable à l'air, puis enfermé hermétiquement dans une boîte en mousse de polystyrène avec 10 kg de pommes (Fuji) ayant été fumigées avec du bromure de méthyle de la même manière que décrit dans l'Exemple 1, après quoi la boîte a été conservée au repos à 0°C pendant 15 jours, puis à 15°C pendant encore 15 jours. Séparément, on a effectué une expérience témoin en procédant de la même manière que décrit ci-dessus, mais sans introduire d'agent chimique dans la boîte. Il en a résulté que les pommes ont subi un brunissement dans le péricarpe et à l'intérieur du sarcocarpe dans le cas témoin où l'on n'avait pas utilisé d'agent chimique, tandis qu'aucune altération chimique de cette sorte n'a été observée et les pommes ont gardé une fraîcheur analogue à celle du stade initial dans le cas expérimental où l'on avait utilisé l'agent chimique. Le second jour après le début de la conservation, on n'a pas décelé de bromure de méthyle dans le gaz contenu dans la boîte et à l'intérieur du sarcocarpe des pommes du cas expérimental.

Exemples 9 à 18

On a produit un agent chimique par le procédé de l'Exemple 7, mais en remplaçant l'oxyde ferrique qui y était utilisé par de l'oxyde de titane (Exemple 9), de l'oxyde de zirconium (Exemple 10), de l'oxyde de molybdène (Exemple 11), du trioxyde de tungstène (Exemple 12), de l'oxyde d'argent (Exemple 13), de l'oxyde de germanium (Exemple 14), du carbonate de magnésium (Exemple 15), du peroxyde de calcium (Exemple 16), de l'oxyde de strontium (Exemple 17) ou du sulfate de baryum (Exemple 18). En utilisant chaque agent chimique ainsi obtenu, on a conduit un essai de la même

manière qu'à l'Exemple 7. Les résultats ainsi obtenus étaient presque les mêmes que ceux obtenus dans le cas expérimental de l'Exemple 7.

Exemples 19 à 21

5 On a mélangé de façon homogène 30 parties en poids d'hypophosphite de sodium (Exemple 19), phosphite de sodium (Exemple 20) ou phosphate de sodium (Exemple 21) avec 70 parties en poids de charbon actif. En utilisant 20 g de l'agent chimique ainsi obtenu, on a répété le mode opératoire de l'Exemple 4. Les résultats obtenus dans chaque cas
10 étaient presque les mêmes que ceux obtenus dans le cas expérimental de l'Exemple 4.

Exemple 22

On a conduit un essai de conservation de pommes en procédant de la même manière que décrit à l'Exemple 1, mais
15 en remplaçant l'agent chimique qui y était utilisé par 20 g de charbon actif imprégné de 20 % en poids de triéthylènediamine. Les résultats ainsi obtenus étaient presque les mêmes que ceux obtenus dans le cas expérimental de
20 l'Exemple 1.

Exemple 23

On a répété le mode opératoire de l'Exemple 22, mais en remplaçant la triéthylènediamine qui y était utilisée par de l'hexaméthylènetétramine. Les résultats
25 ainsi obtenus étaient presque les mêmes que ceux obtenus dans le cas expérimental de l'Exemple 1.

Exemple 24

On a introduit 5 kg de kiwis, ayant été fumigés avec 40 g/m³ de bromure de méthyle à 20°C pendant 3 heures, dans
30 une boîte en carton ondulé et les a enfermés hermétiquement avec 10 g de l'agent chimique obtenu dans l'Exemple 8 et 10 g de l'agent chimique obtenu dans l'Exemple 22, qui étaient emballés séparément dans des sacs perméables à l'air, après quoi la boîte a été conservée au repos à 15°C pendant
35 15 jours. Séparément, on a effectué une expérience témoin en procédant de la même manière que décrit ci-dessus, mais sans introduire d'agent chimique dans la boîte. Il en a résulté

que les kiwis du cas témoin, dans lequel on n'avait pas utilisé d'agent chimique, étaient ramollis et atteints de pourriture humide, tandis que ceux du cas expérimental, dans lequel on avait utilisé les agents chimiques, n'ont jamais
5 présenté ces altérations chimiques.

Exemples 25 et 26

On a introduit dans une boîte en carton ondulé 5 kg de figues caques du Japon (Fuyu) ayant été fumigées avec 48 g/m^3 de bromure de méthyle à 15°C pendant 2 heures
10 (Exemple 25) ou 5 kg de mandarines (Unshu) ayant été fumigées avec 48 g/m^3 de bromure de méthyle à 15°C pendant 2 heures (Exemple 26) et on les a hermétiquement enfermés avec 10 g de l'agent chimique obtenu dans l'Exemple 8 et 10 g de l'agent chimique obtenu dans l'Exemple 22, qui
15 étaient emballés séparément dans des sacs perméables à l'air, après quoi la boîte a été conservée au repos à 5°C pendant 15 jours. Il en a résulté que les figues caques du Japon et les mandarines n'ont présenté aucune altération chimique.

Exemples 27 à 50

20 On a répété les modes opératoires des Exemples 1 à 24, mais en remplaçant chaque légume ou fruit qui y était utilisé par 30 muscaris. La conservation a été effectuée à 15°C pendant 3 jours. Il en a résulté que les fleurs du cas témoin, dans lequel on n'avait utilisé aucun agent chimique,
25 ont subi des altérations chimiques, par exemple un flétrissement et un brunissement, tandis que celles du cas expérimental dans lequel on avait utilisé l'agent chimique n'ont jamais présenté de tels phénomènes.

La fumigation avec le bromure de méthyle, qui est
30 inévitable dans la mise en quarantaine des légumes, fruits ou fleurs importés ou exportés, pose le problème des altérations chimiques provoquées par le bromure de méthyle résiduel. Selon la présente invention, qui a pour but de fournir un agent et un procédé pour éviter les altérations
35 chimiques précitées, les altérations chimiques provoquées par le bromure de méthyle peuvent être évitées sur une grande diversité de légumes, fruits et fleurs.

REVENDICATIONS

- 5 1. Procédé pour éviter les altérations
chimiques de légumes, fruits ou fleurs provoquées par le
bromure de méthyle, caractérisé en ce qu'il consiste à
maintenir les légumes, fruits ou fleurs, ayant été
fumigés avec du bromure de méthyle, avec une amine.
- 10 2. Procédé selon la revendication 1, carac-
térisé en ce que ladite amine est une amine fortement
basique.
3. Procédé selon la revendication 2, carac-
térisé en ce que ladite amine est choisie parmi la
15 triéthylamine, la triéthylènediamine, l'hexaméthylène-
tetramine, l'éthanolamine, la morpholine, la pipérazine
et une alkylaminopyridine.
4. Procédé selon la revendication 2, ou 3,
caractérisé en ce que ladite amine est utilisée à l'état
20 adsorbé sur un support poreux.
5. Procédé selon la revendication 4, carac-
térisé en ce que ledit support poreux est du charbon
actif.