

N° d'ordre : 287

Année : 2010

UNIVERSITE ABDEL MALEK ESSAADI

FACULTE DES SCIENCES

TETOUAN

THÈSE

Présentée

Pour l'obtention du

DOCTORAT EN SCIENCES

Par :

KARIMA BAKKALI

Discipline : Chimie

Spécialité : Chimie analytique



**MISE AU POINT D'UNE NOUVELLE METHODOLOGIE ANALYTIQUE
POUR LA DETERMINATION DE RESIDUS DE METAUX LOURDS DANS
LES ALIMENTS: CONTRIBUTION AU CONTROLE DE QUALITE DANS
L'INDUSTRIE ALIMENTAIRE**

Soutenue le 26 avril 2010 devant le jury composé de

Pr. Mostafa Stitou	Vice doyen de la Faculté des Sciences de Tétouan	Président-Rapporteur
Pr. Rafael Pacheco Reyes	Professeur à l'Université de Jaén	Rapporteur
Pr. Farida El Yousfi	Professeur à L'Université Abdelmalek Essaâdi	Rapporteur
Pr. Natividad Ramos Martos	Professeur à l'Université de Jaén	Examinatrice
Pr. Evaristo A. Ballesteros Tribaldo	Professeur à l'Université de Jaén	Examineur
Pr. Badredine Souhail	Professeur à l'Université Abdelmalek Essaâdi	Directeur

Résumé

Une méthode simple et expéditive pour la détermination de trace des métaux (le cadmium, le chrome, le cuivre, le manganèse et le plomb) est proposée. Les métaux sont extraits de leur matrice en utilisant l'acide nitrique et le peroxyde d'hydrogène dans un système de digestion de micro-onde dans des récipients fermé suivie d'analyse par la spectrométrie d'absorption atomique avec four au graphite (GFAAS).

La procédure de préparation d'échantillon facilite le processus analytique général et rend capable la construction des courbes de calibrage des normes inorganiques. La méthode suivante fournit une bonne linéarité et sensibilité pour les cinq métaux, avec des limites de détection entre 0.05 - 2.20 et 0.15 - 7.34 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. Ce niveau de sensibilité est tout à fait approprié pour l'application voulue. La précision a été évaluée en utilisant des matériaux de référence certifiés (NCS ZC85006 Tomate et HU-1 Huile), pour lequel la méthode proposée a fourni des quantités de métaux conforme à leurs valeurs certifiées. La méthode proposée a été appliquée à la tomate, le poivre, l'oignon et l'huile d'olive, qui sont largement consommés dans les pays méditerranéens.

Mots-clés: Spectrométrie d'absorption atomique; Élément trace; Aliments.

Abstract

A simple and expeditious method for the determination of trace metals (cadmium, chromium, copper, manganese and lead) is proposed. The metals are extracted from their matrix by using nitric acid and hydrogen peroxide in a closed-vessel microwave digestion system for their subsequent detection by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GFAAS). The sample preparation procedure facilitates the overall analytical process and enables the construction of calibration curves from inorganic standards.

The ensuing method provides good linearity and sensitivity for the five metals, with limits of detection and quantization spanning the ranges 0.05 - 2.20 and 0.15 - 7.34 $\mu\text{g.kg}^{-1}$, respectively. This sensitivity level is quite appropriate for the intended application. Accuracy was assessed by using certified reference materials (NCS ZC85006 Tomato and Used Oil HU-1), for which the proposed method provided amounts of metals consistent with their certified values. The proposed method was applied to tomato, pepper, onion and olive oil, which are widely consumed in Mediterranean countries

Key words: Atomic absorption spectrometry; Trace element; Food

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE SUR L'ANALYSE DES MÉTAUX DANS LES ALIMENTS	5
1. LES ALIMENTS	6
<i>1.1. Importances des aliments étudiés pour la vie</i>	6
<i>1.2. Caractéristiques essentielles des aliments étudiés</i>	7
1.2.1. L'huile d'olive	7
1.2.2. La tomate	23
1.2.3. Le poivron	24
1.2.4. L'oignon	25
2. SOURCES DE CONTAMINATION DES ALIMENTS PAR LES MÉTAUX TOXIQUES	27
3. DOSAGE DES MÉTAUX TOXIQUES DANS LES ALIMENTS	30
CHAPITRE II : INSTRUMENTATION	41
1. MÉTHODES D'EXTRACTION DES MÉTAUX DE LA MATRICE ALIMENTAIRE	42
<i>1.1. Extraction Soxhlet</i>	42
<i>1.2. Extraction assistée par micro-ondes</i>	43
<i>1.3. Composants de base de l'instrumentation</i>	46
1.3.1. Générateur de micro-ondes : le magnétron	46
1.3.2. Applicateur de micro-ondes	47
1.3.3. Systèmes fermés d'extraction	48
<i>1.4. Considération de sécurité</i>	51
<i>1.5. Applications spécifiques</i>	52
<i>1.6. Protocole de digestion par micro-ondes</i>	53
2. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE	54
<i>2.1. Introduction</i>	54
<i>2.2. Principe</i>	56
<i>2.3. Atomiseur électrothermique (four de graphite)</i>	56
<i>2.4. Source lumineuse : lampe à cathode creuse</i>	58
<i>2.5. Analyseur et détecteur</i>	58
<i>2.6. Sensibilité et limite de détection</i>	59

3. METHODE D'ANALYSE	59
3.1. Traitement de l'échantillon	59
3.2. Minéralisation par micro-ondes	59
4. METHODE DE MESURE PAR L'ABSORPTION ATOMIQUE	60
CHAPITRE III: MISE AU POINT DE NOUVELLES METHODES ANALYTIQUES POUR L'ANALYSE DE METAUX DANS LES ALIMENTS	64
1. DOSAGE DES METAUX TOXIQUES	65
1.1. Recherche des meilleures conditions de minéralisation	67
1.1.1. Choix de la nature de l'acide utilisé pour la minéralisation	67
1.1.2. Optimisation de volume de mélange de minéralisation	68
1.2. Optimisation des conditions opératoires de détermination des métaux par GFAAS	70
1.2.1. Mise au point de la méthode	70
1.2.2. Choix des conditions de température pour la programmation du four	70
1.2.3. Optimisation du volume de l'auto-échantillonneur	73
1.2.4. Choix du modificateur	75
1.2.5. Etude des interférences	78
CHAPITRE IV: VALIDATION ET APPLICATION DE LA METHODE ANALYTIQUE	82
1. DETERMINATION DES PARAMETRES ANALYTIQUES DE LA METHODE	83
1.1. Domaine de linéarité	83
1.2. Détermination des limites de détection et de quantification de la méthode	87
1.3. Reproductibilité	90
1.4. Discussion des paramètres analytiques de la méthode	91
1.5. Protocol retenu pour le dosage des traces de métaux dans les aliments	92
2. RESULTATS ET DISCUSSIONS	94
2.1. Application de méthode à l'analyse d'huile certifié HU-1 et de tomate certifié NCS ZC85006	94

2.2. Applications analytiques de la méthode à la détermination des traces métalliques dans les huiles végétales et les légumes	95
2.2.1. Robustesses et taux de récupération	95
2.2.2. Applications	97
1. Applications de la méthode d'analyse aux huiles végétales	97
2. Applications de la méthode d'analyse aux légumes	99
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES	103
BIBLIOGRAPHIE	106
ANNEXE	114