

## RECHERCHES SUR LES MÉTAUX : ASPECT ANALYTIQUE

M. PINTA

Nous présenterons dans ce rapport :

1. Les travaux relatifs à l'influence des métaux susceptibles d'intervenir dans la chaîne biologique ;

2. L'aspect chimique concernant plus particulièrement la détermination des éléments dans le milieu étudié.

Les exposés se rapportent aux métaux suivants : plomb, cadmium, mercure, étain, vanadium, manganèse, cuivre, zinc, cobalt, fer.

Les milieux étudiés sont : les eaux, les sols, les plantes, les organismes marins et aquatiques, les milieux biologiques, les aliments.

Plusieurs travaux concernent essentiellement les effets biologiques, métaboliques et toxicologiques d'éléments tels que cadmium, plomb, mercure qui ne sont pas soumis à un contrôle chimique. C'est le cas des travaux de Colle, Manuel sur le plomb, de Younes sur le cadmium, de Brisou sur le mercure ; mais il est probable que dans certains cas un contrôle chimique du métal, dans les organes appropriés, ne pourraient qu'illustrer ou renforcer les conclusions.

Mais la plupart des travaux présentés comportent des contrôles chimiques très poussés et les conclusions obtenues ou simplement attendues reposent sur des résultats d'analyse.

En fait, il est difficile, après les journées de Toulouse, de faire une critique valable des techniques chimiques exploitées puisqu'il était entendu que l'on demandait aux auteurs un bref exposé de l'état d'avancement de leurs travaux et des premiers résultats obtenus.

Dans cet esprit, la plupart des communications n'ont abordé que très brièvement le côté chimique de leur programme, en ne signalant, en général, que le principe des méthodes utilisées.

Nous ferons simplement des suggestions sur les problèmes susceptibles de se poser lors de déterminations chimiques. Celles-ci sont encore loin d'être classiques, mais toute l'argumentation et la finalité du programme reposent sur elles.

Les méthodes d'analyses utilisées sont pratiquement toutes fondées sur les propriétés physiques de la matière ; deux types de méthodes reviennent le plus souvent : la spectrométrie d'absorption atomique et l'utilisation d'éléments marqués.

Nous passerons rapidement en revue l'application de ces méthodes en fonction des éléments en jeu et du milieu étudié.

### LE CADMIUM

Cet élément fait l'objet d'un grand nombre de travaux dans le cadre du Comité « Contamination de la Chaîne Biologique ». Il intéresse les sols, les eaux, les tissus et organes biologiques, les aliments. Parmi les programmes de recherche, cinq traitent du cadmium seul, cinq autres s'intéressent également à d'autres éléments. Deux méthodes analytiques

sont exploitées :

- le contrôle à l'aide de l'élément marqué ( $^{109}\text{Cd}$ ),  
- et la spectrométrie d'absorption atomique.

C'est essentiellement cette dernière méthode qui est la plus utilisée.

D'ailleurs, si l'on excepte les anciennes méthodes colorimétriques, il est certain qu'aujourd'hui la presque totalité des déterminations du cadmium se fait par absorption atomique. Mais le dosage n'est pas sans poser de problèmes. Dans les milieux étudiés, le cadmium se trouve à des doses telles qu'une séparation chimique est nécessaire, en particulier lorsque l'atomisation est faite en flamme ; cette opération présente des risques à la fois de pertes et de contaminations qui peuvent entraîner des erreurs importantes. Il serait souhaitable que soit connu plus en détail le mode analytique opératoire.

Le cadmium est aussi étudié dans les tissus et organes biologiques : foie, rein, cerveau, sang, urine. A la base de l'analyse, il y a la minéralisation et la mise en solution de l'échantillon ; c'est encore un problème qui a besoin d'être étudié avec soin. Le cadmium et ses composés sont généralement volatils ; la calcination à  $450^\circ$  peut entraîner des pertes.

D'ailleurs, Benois étudie la contamination de l'atmosphère par le plomb et le cadmium lors de l'incinération des déchets de plastiques contenant du cadmium et les retombées au sol. Constant de la volatilité de tels composés, l'auteur est amené à mettre au point et à contrôler la méthode d'analyse. Hasselmann, Laugel et collaborateurs préfèrent l'attaque par voie humide (solubilisation acide) pour solubiliser le cadmium aussi bien de la vaisselle que des aliments.

### LE PLOMB

Il est étudié dans neuf programmes. Trois s'intéressent au seul élément plomb (dans les aliments, les sols, les végétaux et les organes animaux) ; deux autres traitent du plomb et du cadmium, trois traitent également des éléments Cu, Zn, Cd, Hg, Fe, Co...

Le dosage est fait par spectrométrie d'absorption atomique, avec la flamme comme source d'atomisation dans sept cas et avec atomisation en four dans deux cas (Boudène et al., Pinta et al.)

Les teneurs en plomb des milieux étudiés exigent, en spectrométrie d'absorption atomique en flamme, une extraction pour concentrer la solution analysée. En général, les auteurs ne décrivent pas les méthodes utilisées ; les remarques faites à propos du cadmium sont encore valables. Il semble que l'on aurait trop tendance à faire confiance aux méthodes par « absorption atomique » ; comme toutes méthodes physiques, elles ne sont pas dépourvues d'erreurs aussi bien de précision que d'exactitude. Un soin tout particulier doit être apporté à la préparation des échantillons, surtout dans le cas d'échantillons biologiques où il faut détruire les matières organiques.

O. R. S. T. O. M., Fonds Documentaire  
19 DEC. 1983

N° :

4249

Cote

B

## L'ÉTAIN

Deux programmes intéressent l'étain dans les aliments en conserve, un troisième dans les tissus animaux.

Derache utilise un élément marqué  $^{113}\text{Sn}$  pour suivre sa fixation dans les tissus, Cheftel, la colorimétrie (méthode ISO, étain dans les aliments), et Hasselmann l'absorption atomique. Mais il s'agit d'un dosage particulièrement délicat et, ainsi que le recommande Hasselmann, il est prudent de recouper les résultats obtenus par une méthode plus classique (colorimétrie à la phénylfluorone).

## LE MERCURE

Cet élément est traité dans cinq programmes. Le dosage proprement dit ne pose plus, aujourd'hui, de véritables problèmes lorsqu'il est fait par absorption atomique « sans flamme », à température ordinaire.

Mais, souvent le mercure recherché est sous forme d'organo-mercuriel dans un milieu déterminé : eau, animaux marins, organismes d'eaux douces, milieux biologiques. Deux difficultés peuvent intervenir : - l'oxydation de l'organo-mercuriel ou du composé organique sous lequel se trouve le mercure, - la réduction du composé minéral formé de manière à libérer le mercure sous forme de vapeur atomique.

Il est souvent difficile de vérifier que ces réactions sont quantitatives.

Là encore, la difficulté de l'analyse réside dans le traitement préliminaire de l'échantillon. Thibaud, pour la détermination du mercure dans les poissons, utilise une méthode chromatographique : attaque acide de la chair de poisson, extraction dans une phase organique eau-alcool du complexe méthylmercure-thiosulfate, finalement extraction du complexe dans du benzène et dosage chromatographique en phase gazeuse avec détecteur à capture d'électrons. Il serait bon d'avoir un contrôle parallèle par absorption atomique.

## LES AUTRES MÉTAUX

Le métabolisme du vanadium dans les tissus, est étudié avec du vanadium marqué  $^{48}\text{V}$  (Grimaud).

L'étude du manganèse dans les tissus (Autissier) utilise l'élément marqué  $^{54}\text{Mn}$  et l'absorption atomique. Ce dernier dosage ne devrait normalement pas présenter de difficultés particulières mais il s'agit vraisemblablement de très petits échantillons et de dosage microanalytique. Il conviendrait de décrire la méthode avec précision ce qui serait fort utile pour quiconque aurait à traiter des problèmes analogues.

Parmi les autres éléments étudiés, on a le cuivre, le zinc, le fer et le cobalt ; c'est encore l'absorption atomique qui est employée.

Thibaud est amené à déterminer le cuivre et le zinc en plus du mercure, du plomb et du cadmium dans la chair de pois-

son. Il faut noter le principe qu'il utilise pour la mise en solution : attaque acide en réacteur téflon ; c'est une méthode fort intéressante qui pourrait se généraliser, notamment pour les éléments volatils. Cette méthode mériterait d'être décrite dans le rapport final. Pinta et al. qui ont à déterminer Fe, Cu, Co et Pb sur des fractionnements électrophorétiques de protéines, emploient également une mise en solution en bombe téflon suivie de dosage en absorption atomique « sans flamme ».

Si d'une façon générale, on tend à exploiter de plus en plus la spectrométrie d'absorption atomique, c'est certainement la méthode la mieux adaptable dans la plupart des cas présents d'analyses ; il convient, malgré tout, de l'appliquer avec beaucoup de prudence. Il est évident que, comme toutes méthodes, elle présente des lacunes. Pour cette raison on ne peut que recommander aux auteurs de faire figurer, dans leur rapport ou en annexe, le protocole opératoire utilisé ; ceci d'une part, permettra de mieux apprécier les résultats, et d'autre part, sera susceptible de rendre service aux chercheurs qui auront à traiter des problèmes analogues.

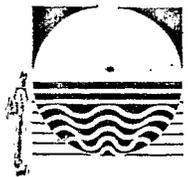
Il conviendrait également d'insister sur la mise au point de ces techniques, car celle-ci n'est pas évidente. Bien sûr, il n'est pas question d'alourdir le rapport final avec ces détails mais avant l'application de toute méthode, non ou peu classique, et c'est souvent le cas ici, il faut en vérifier la validité. Entendons par là la précision ou fidélité de l'analyse et également la justesse des résultats. Des tests sont classiques à cet effet.

Ces considérations intéressent, non seulement la mesure physique mais aussi la préparation et la mise en solution des échantillons. Il convient, le plus souvent, de passer par le stage de la solution qui exige la destruction des matières organiques. Cette phase de l'analyse peut amener des pertes importantes dans les éléments volatils (Pb, Cd, Sn...).

Un autre point important à prendre en considération est le risque de contamination. Souvent l'analyse est faite sur de très petites prises d'essais, avec une utilisation relativement importante de réactifs. On doit donc utiliser des réactifs chimiques (acides...) de très haute pureté et en contrôler la qualité.

La « contamination de la chaîne biologique » n'exige pas seulement des analyses sur produits contaminés donc enrichis en éléments toxiques ; le seuil exigé de la méthode doit permettre, ou devrait permettre, la mise en évidence des éléments chimiques à leur niveau naturel de teneur dans le milieu étudié, ce qui est souvent très difficile, en particulier pour des éléments comme Hg, Pb, Cd et aussi As et Se. Si les méthodes employées ne le permettent pas, il convient d'envisager l'utilisation de méthodes beaucoup plus sensibles ; la spectrométrie d'absorption atomique « sans flamme », avec atomisation par voie électrothermique, améliore la sensibilité dans un facteur de 10 à 100 par rapport à l'absorption atomique classique. La radioactivation restera incontestablement la méthode atteignant les seuils de sensibilité les plus bas : 0,1 à 0,01 ppm. S'il n'est pas question de l'appliquer à l'échelle de routine en raison des moyens exigés et du prix onéreux de l'analyse, elle peut être utilement envisagée comme méthode de référence, aussi bien pour la détermination des métaux dans un milieu normal que dans le milieu contaminé et également comme moyen de contrôle pour vérifier la validité des méthodes mises au point.

Don 111.P.H



MINISTÈRE DE LA QUALITÉ DE LA VIE  
SECRÉTARIAT GÉNÉRAL  
DU HAUT COMITÉ DE L'ENVIRONNEMENT  
SERVICE DES AFFAIRES SCIENTIFIQUES

COLLECTION  
RECHERCHE  
ENVIRONNEMENT

N° 1

FDD  
et p. 113

Les Journées  
du Comité Scientifique

# CONTAMINATION DES CHAINES BIOLOGIQUES

4249  
B

4249  
B

Toulouse 16-19 Septembre 1975