

Détection et dosage des résidus de pesticides dans les matières grasses

Oléagineux, Corps Gras, Lipides. Volume 10, Numéro 4, 304-5, JUILLET-AOÛT 2003, Problématiques actuelles dans le domaine de l'analyse des oléagineux et des corps gras

Auteur(s) : Eric TRUCHOT, 43, rue Coll, 31300 Toulouse Fax : 05 61 49 44 14 .

Author(s) : Christian GERTZ, S. KLOSTERMANN, S. Parkash KOCHHAR

Summary : The formation of acrylamide during food frying is generally influenced by food type, thermal treatment and equipment. The acrylamide concentration is increased when frying oils containing a higher level of polar materials or silicone or larger amounts of diglycerides. This effect may be caused by moisture escaping from food that has an enhancing effect on the heat transfer. It was noticed that if the moisture in the frying operation was bound by special adsorbents, the acrylamide content could be reduced by more than 50%. The effects of several additives like citric acid on the formation of acrylamide during frying of chips were also investigated. The mechanism of acrylamide formation in fried foods is discussed to explain these findings.

Keywords : acrylamide, deep-frying, polar material, moisture

ARTICLE

Auteur(s) : Eric TRUCHOT

43, rue Coll, 31300 Toulouse

Fax : 05 61 49 44 14

L'analyse des résidus de pesticides est un sujet complexe en raison de la multiplicité des matrices à traiter associée à un très grand nombre de molécules à rechercher. Plus de 500 matières actives sont – ou ont été – commercialisées dans le monde. Elles appartiennent à des familles chimiques différentes, ce qui engendre la mise en place de protocoles spécifiques au niveau des différentes étapes de l'analyse. Il est difficilement envisageable de rechercher, en contrôle de routine, toutes ces molécules. Face à ces difficultés, la première stratégie est de limiter les recherches aux molécules pour lesquelles des limites maximales en résidus (LMR) ont été fixées par la réglementation.

Les efforts des analystes ont naturellement porté sur les molécules les plus susceptibles de s'accumuler dans les matières grasses et de laisser un maximum de résidus, donc les plus lipophiles. Ils ont ensuite visé les familles chimiques les plus importantes de façon à ce qu'un même protocole puisse prendre en compte le plus de composés possibles. La famille des organochlorés a fait l'objet des premiers travaux. Malgré les interdictions successives de commercialisation de ces composés depuis de nombreuses années, mais en raison de leur forte rémanence et de leur accumulation dans la chaîne alimentaire, la recherche de ces composés fait toujours partie des analyses réalisées en routine par les laboratoires.

Des travaux de normalisation ont été engagés pour harmoniser les démarches et faciliter échanges.

Ces travaux sont menés dans un cadre européen au sein du Comité Européen de Normalisation (CEN) par le groupe de travail 3 du Comité Technique 275 : CEN/TC 275 « food analysis – horizontal methods » WG3 « pesticides and PCBs in fatty foods », animé par l'Allemagne (Prof. THIER). Ils sont suivis au niveau français au sein de l'AFNOR par le Groupe Miroir 3 « Pesticides dans les produits gras » animé par Eric TRUCHOT.

Les principales méthodes mises en œuvre pour la recherche des composés organochlorés dans les matières grasses font l'objet de la norme NF EN 1528 « Aliments gras : dosage des pesticides et des polychlorobiphenyls (PCB) » publiée en 1997.

Cette norme comprend 4 parties et décrit :

- les modalités d'extraction de la matière grasse et des pesticides (*tableau 1*)

Tableau 1. Modalités d'extraction de la matière grasse et des pesticides

Ether éthylique/éther de pétrole (AOAC, Specht)
Hexane/acétone sur colonne d'extraction (Beck, Mathar)
Hexane/acétone en ampoule (MAFF)
Hexane puis acétonitrile/dichlorométhane et centrifugation cryogénique (AFSSA)
Ether de pétrole avec soxhlet (Specht, Beck, Mathar)
Ether de pétrole sous reflux (Stijve)

- les techniques de purification des extraits (*tableau 2*)

Tableau 2. Techniques de purification

de-liquide avec acétonitrile et purification sur colonne Florisil (AOAC)
de-liquide avec la diméthylformamide et purification sur colonne de Florisil (Specht)
graphie sur colonne de Florisil activé (AOAC)
graphie sur colonne de Florisil partiellement désactivé (Stijve)
graphie sur colonne d'oxyde d'aluminium partiellement désactivé (Greve & Grevenstuk)
graphie par perméation de gel (GPC) (AOAC)
graphie par perméation de gel (GPC) et chromatographie sur colonne de gel de silice partiellement désac
graphie à haute performance par perméation de gel (HPGPC) (MAFF)

- les méthodes de dosage des composés par chromatographie en phase gazeuse et les essais de confirmation (*tableau 3*)

Tableau 3. *essais de confirmation*

– Colonnes de chromatographie de polarité différente
– Détecteurs alternatifs
– Chromatographie sur couche mince
– Chromatographie liquide haute performance
– Purifications spécifiques
– Dérivatisations
– Spectrométrie de masse

De très nombreuses molécules susceptibles d'être retrouvées dans les matières grasses ne sont pas prises en compte, n'ont pas été validées ou ne sont pas couvertes par ces différentes techniques, qu'il s'agisse d'insecticides (organophosphorés, pyréthrinoïdes de synthèse, carbamates, benzoyl urées, ...) de fongicides (phtalimides, dicarboximides, triazoles, ...) ou d'herbicides (triazines, urées substituées, benzonitriles, toluidines, ...)

La stratégie de développement analytique du groupe de travail et des laboratoires vise à :

- Etendre progressivement le domaine d'application de la norme NF EN 1528 à de nouvelles molécules
 - Miniaturiser et automatiser les protocoles
 - Développer la chromatographie en phase liquide, en particulier pour les molécules thermolabiles
 - Développer les couplages GC-MS et LC-MS pour une plus grande sûreté dans l'identification des composés et la couverture d'un plus grand nombre de molécules
- Les principaux développements enregistrés depuis la publication de la norme portent sur :
- Le développement d'automates d'extraction comme ASE (*Accelerated Solvent Extraction*) et MASE (*Microwave, Assisted Solvent Extraction*), que cette dernière technique soit réalisée sous reflux à pression atmosphérique ou sans reflux sous pression
 - Le développement d'automates de purification, en particulier pour les cartouches SPE (*Solid Phase Extraction*) ou dans le cadre de la technique d'extraction/purification MSPD (*Matrix Solid Phase Dispersion*)
 - Le développement de couplages GC/MS, GC/MS/MS, GC-TOF-MS, LC/DAD, LC/FLUO, LC/MS/MS et LC-TOF-MS

L'approche analytique et les principales techniques susceptibles d'être mises en œuvre en vue de la recherche de résidus de pesticides sont résumées dans le *tableau 4*.

Les besoins en développements analytiques sont considérables face au nombre de molécules pour lesquelles la réglementation fixe un seuil de résidus à ne pas dépasser alors que peu de laboratoires disposent d'une cellule de mise au point et que de nombreux composés ne sont ni validés ni couverts par les techniques existantes.

La normalisation, de par ses modalités de fonctionnement, nécessite des travaux et des délais pour la validation d'une méthode qui ne lui permettent plus, aujourd'hui, de suivre la rapidité des évolutions techniques et de subvenir aux besoins des laboratoires en méthodes de référence. Compte tenu de l'ampleur du travail à accomplir dans le domaine des résidus de pesticides mais aussi, plus généralement, pour l'ensemble des micropolluants organiques, les démarches futures devront être orientées vers la normalisation de critères minimaux de performance à atteindre. Ces critères pourraient comprendre des données telles que justesse, fidélité, robustesse, spécificité, récupération, sensibilité et être capables de s'appliquer à tout type de méthode, permettant ainsi à chaque laboratoire d'être réactif face à une situation de crise et de caractériser sa méthode de façon objective et opposable. L'épisode américain de l'antrax a montré combien la communauté internationale était démunie pour identifier les laboratoires capables de procéder à son analyse, appréhender les compétences réelles de ces laboratoires et la confiance à accorder aux valeurs produites.

Cette démarche de « méthodes critères » commence déjà à faire partie des réflexions d'un certain nombre d'experts, notamment au *Codex Alimentarius (CCPR guidelines)* et à Bruxelles (décision 2002/657/CE, guides Eurachem). Des conditions de validation des méthodes analytiques et d'estimation des incertitudes de mesure, des critères communs pour l'interprétation des résultats des laboratoires chargés du contrôle officiel sont ainsi en cours de mise en place.

Bien que les procédures de validation soient de plus en plus rigoureuses et lourdes, que les niveaux d'exigence soient de plus en plus élevés, cette évolution apportera aux laboratoires une plus grande latitude d'action, plus de réactivité dans le développement des méthodes, plus de facilité pour suivre l'évolution des techniques. Tout ceci va de pair avec les possibilités offertes par le référentiel ISO 17 025 d'être accrédité pour la mise au point de méthodes. n

Illustrations

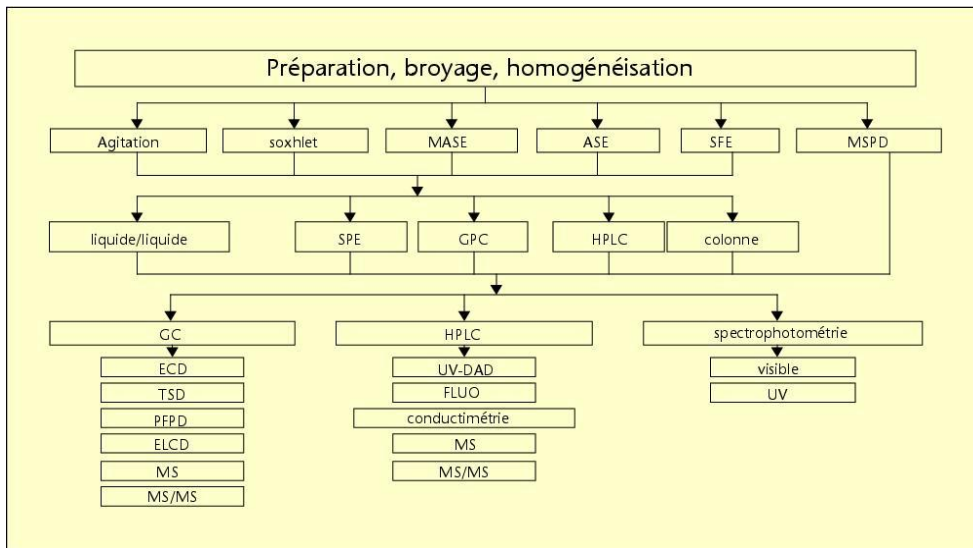


Tableau 4. Résidus de pesticides : principales approches analytiques.