



HAL
open science

Transfert d'aluminium : cas des matériaux pour contact alimentaire

Rim Karbouj

► To cite this version:

Rim Karbouj. Transfert d'aluminium : cas des matériaux pour contact alimentaire. Sciences de l'ingénieur [physics]. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. NNT : . tel-00294273

HAL Id: tel-00294273

<https://theses.hal.science/tel-00294273>

Submitted on 9 Jul 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Remerciements

Le présent travail a été effectué au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Papetiers (LGP₂), Unité Mixte de recherche du C.N.R.S., de Grenoble INP, de l'Ecole Française de Papeterie et des Industries Graphiques et du Centre Technique du Papier.

Je tiens à remercier tout d'abord Monsieur Naceur Belgacem, Professeur à Grenoble INP, directeur du LGP₂, ainsi que Monsieur Jean-Claude Roux, Professeur à Grenoble INP, responsable de l'équipe Génie Papetier du LGP₂, ainsi que Monsieur Alain Dufresne, Professeur à Grenoble INP, responsable de l'équipe Emballage et Transformation du LGP₂ pour m'avoir permis de réaliser ces travaux au sein de leurs unités.

J'adresse mes plus vifs remerciements aux personnes qui m'ont encadrée durant ces trois années :

- Monsieur Patrice Nortier, Professeur à Grenoble INP, mon directeur de thèse, pour sa confiance toujours renouvelée ainsi que pour ses mots d'encouragements et qui, grâce à ses qualités humaines, d'encadrement et de gestion de projet, a su mettre en relation l'ensemble des acteurs de ce travail ;
- Madame Isabelle Desloges, Docteur et Directrice des Études de l'EFPG, avec une aussi grande reconnaissance, qui a accepté de partager la direction de cette thèse et pour ses conseils avisés ainsi que pour les nombreuses pistes qu'elle m'a données à explorer et les remarques pertinentes qu'elle a su m'apporter, et sa gentillesse, qui ont été capitales à l'accomplissement de ce projet.

Je tiens également à remercier les membres de jury qui ont accepté d'analyser et de juger ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur Naceur Belgacem, Professeur à Grenoble INP, qui a accepté de présider mon jury et qui a su me rassurer quand c'était nécessaire. Je tiens également à le remercier pour tout ce qu'il a pu m'apporter humainement et scientifiquement.

J'exprime ma gratitude à Monsieur Frédéric Gruy, Docteur, Maître de Recherches à l'école Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et Madame Ana Paula Duarte, Professeur de l'Université de Beira Interior pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail. Merci pour leur lecture attentive, leurs remarques pertinentes et leurs suggestions.

Je remercie Madame Nathalie Gontard, Professeur de l'Université Montpellier II d'avoir accepté d'être examinatrice de ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement le Service Central d'Analyse du CNRS (Solaize), d'avoir raccourci le délai des dernières analyses et pour toutes les analyses réalisées avec l'ICP-MS.

Les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (SEM) ont été réalisés par Madame Bertine Khelifi de l'équipe Physique des structures fibreuses du LGP₂ ; je tiens à remercier

chaleureusement Bertine et notamment, nous avons partagé des moments, nos discussions pendant les observations ou à midi dans la salle des personnels en mangeant.

Je tiens à vous remercier également Monsieur Stéphane Coindeau pour les spectres de diffraction des rayons X (XRD) qui ont été réalisés au CMTC (laboratoire de recherche scientifique du Consortium des Moyens Technologiques Commun)

Je remercie vivement toutes les personnes de l'équipe Emballage et Transformation du LGP₂, L'ambiance sur le lieu de travail est certainement mon principal moteur ; merci à vous tous les thésards (présents, passés ou futurs) pour la joie de vivre que vous apportez au sein du laboratoire, ne changez rien... La liste des doctorants et les post-doctorants que j'ai croisé est trop longue et je ne voudrais en aucun cas oublier quelqu'un. Cependant j'ai pu créer de vraies amitiés qui j'espère perdureront en dehors des murs du LGP₂. Amina, Gilberto, Mercês, Marta, Laurent, Leandro, Sudarath, Carolina, Claudia, Babacar, Ruben, Mohamed, Atef, les Pierres et les Jeremies, Abdelkader, Youssef et Shree Prakash, et finalement à toute la nouvelle classe bonne route à vous...

Un grand merci au personnel administratif technique ou informatique et tous les techniciens ou autres ingénieurs du LGP2 pour leur gentillesse et leur disponibilité et qui sont toujours là pour résoudre nos problèmes. Merci à vous :

Cécile, Lydia, Mazen, Laure, Alain Marechal, Emmanuelle, Franck, Zouhir, Mohamed, Sylvie, Nevin, Anne, Charlotte, Chu, Bertine, Julien, Céline, Olivier, Philippe L., Philippe S., Xavier, Anne-Marie, Stéphane, Nathalie, Isabelle, Yves, Karine, Marie-Thérèse, Marie-Christine,.....

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à mes collègues et à mes amis de près ou de loin qui sont restés constants dans leur témoignage d'affection, pour leur soutien et à tous ceux qui m'ont fait bénéficier d'une ambiance de travail très agréable.

Je remercie profondément ma famille, et plus particulièrement mes parents qui ont toujours su respecter mes décisions, qui m'ont constamment encouragée dans les moments difficiles en me faisant apprécier les petits bonheurs, à Samer qui a su m'épauler chaque jour de cette thèse, à Aline qui n'a cessé de m'apporter ses sourires et son humour : MERCI ! ... MERCI !

Je dédie ce travail

A mes parents, qui m'ont encouragé tout au long de mes études

A mon mari pour son soutien, sa confiance et sa patience sans limites

A ma fille

A mes frères et sœurs

A ma famille et ma belle-famille

A mes amis

Table des matières

LISTE DES ABREVIATIONS.....	11
LISTE DES TABLEAUX	12
LISTE DES FIGURES	15
INTRODUCTION	18
PARTIE 1 BIBLIOGRAPHIE	21
I. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALUMINIUM.....	22
I.1. Description de l'atome	22
I.2. Comportement de l'Aluminium en solution aqueuse	23
I.3. Les ligands et les liaisons.....	24
II. UTILISATION DOMESTIQUE DE L'ALUMINIUM	28
II.1. Aluminium et alliages d'aluminium utilisés en agro-alimentaires.....	29
II.2. Casseroles et assimilés	30
II.3. Emballages et film aluminium	31
III. METABOLISME DE L'ALUMINIUM	32
III.1. LES APPORTS	33
1.1. Apport par l'environnement	33
1.2. Apports par l'eau	35
1.3. Apports par les aliments crus.....	37
1.4. Apports par les additifs alimentaires (utilisés dans les aliments industriels).....	39
1.5. Apports par les ustensiles et les emballages	40
1.6. Apports quotidiens	41
III.2. Absorption de l'aluminium.....	43
III.3. Transport de l'aluminium	46
III.4. Répartition dans l'organisme	46
III.5. Elimination de l'aluminium	47
IV. TOXICITE DE L'ALUMINIUM.....	48
IV.1. Sources d'exposition	48
1.1. Sources Industrielles.....	48
1.2. Sources médicamenteuses et cosmétiques.....	49
IV.2. Physiopathologie de la Toxicité de l'aluminium.....	50
2.1. Action au niveau du système nerveux	51
2.2. Action au niveau de l'os	52

IV.3. Signes cliniques et facteurs influençants	53
3.1. Toxicité neurologique	53
3.2. Toxicité osseuse	59
3.3. Toxicité hématopoïétique (anémie)	62
3.4. Autres organes cibles	62
V. METHODE DE DOSAGE DE L'ALUMINIUM.....	64
V.1. Problèmes posés.....	64
1.1. Aspects préanalytiques et environnementaux.....	64
1.2. Aspects analytiques	66
V.2. Méthodes de dosage	66
2.1. Méthodes les plus courantes	66
2.2. Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.....	68
2.3. Spectrométrie de masse plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma –Mass Spectrometry, ICP-MS)	77
 PARTIE 2 ETUDE EXPERIMENTALE	 79
OBJECTIFS DES TRAVAUX	80
1^{ER} CHAPITRE RELARGAGE DE L'ALUMINIUM DANS LES ALIMENTS LORS DE LEUR PREPARATION – INTERACTION CONTENANT - CONTENU	81
INTRODUCTION.....	81
1. CHOIX DES ALIMENTS	82
1.1. Jus de citron	82
1.1.1. Jus de citron vert concentré	82
1.1.2. Jus de Citron préparé au laboratoire.....	82
1.2. Epinards	83
1.3. Lait	83
1.4. Fromage blanc	84
2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL	85
2.1. Matériel	85
2.2. Nettoyage du broyeur et des couteaux entre deux manipulations.....	85
2.3. Préparation des aliments	86
2.4. Identification et mise en congélation	86
2.5. Méthode de mesure	86
3. INFLUENCE DE LA CONSERVATION ET DE LA CUISSON DANS LES BARQUETTES.....	87
3.1. Matériel et méthode	87
3.2. Tests statistiques.....	89

3.3. Résultats.....	90
4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ALIMENT ET DU TEMPS DE CUISSON EN BARQUETTE : PULCO CITRON VERT	92
4.1. Description du test	93
4.2. Dosage de l'aluminium.....	93
4.3. Analyses statistiques	93
4.4. Résultats.....	93
5. INFLUENCE DE LA CUISSON DANS LES CASSEROLES	95
5.1. Matériel et méthode	95
5.2. Tests statistiques.....	97
5.3. Résultats.....	97
6. COMPARAISON DU RELARGAGE D'ALUMINIUM DANS LES ALIMENTS A PARTIR DE CASSEROLES EN ALUMINIUM DE DIFFERENTES QUALITES (DIFFERENTS PAYS).....	100
6.1. Matériel et méthode	100
6.2. Résultats.....	102
7. DISCUSSION DES RESULTATS	104
2^{EME} CHAPITRE INFLUENCE DE DIFFERENTES MOLECULES CHELATRICES SUR LA MISE EN SOLUTION DE L'ALUMINIUM EN MILIEU SIMPLE.....	106
INTRODUCTION.....	106
1. MISE AU POINT DU TEST	107
1.1. Choix des molécules	107
1.2. Choix des conditions expérimentales.....	107
1.3. Principe schématique des tests	108
1.4. Dosage de l'aluminium.....	109
1.5. Mise au point des autres conditions du test	109
1.6. Méthode sélectionnée	116
2. INFLUENCE DE LA NATURE DU CHELATEUR	117
2.1. But du test.....	117
2.2. Réactifs.....	117
2.3. Concentration utilisée	117
2.4. Analyses statistiques	118
2.5. Quantité d'aluminium libérée par l'eau désionisée.....	118
2.6. Effet de la nature du chélateur à température ambiante	118

2.7. Effet de la nature du chélateur à température d'ébullition.....	119
3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION A TEMPERATURE AMBIANTE	120
3.1. But du test.....	120
3.2. Réactifs.....	120
3.3. Concentration utilisée	120
3.4. Analyses statistiques	121
3.5. Résultats et Tests statistiques	121
4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION A TEMPERATURE D'EBULLITION	123
4.1. But du test.....	123
4.2. Mise en œuvre du test.....	123
4.3. Résultats et Tests statistiques	123
5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	125
5.1. But du test.....	125
5.2. Analyses statistiques	125
5.3. Résultats et tests statistiques	125
6. INFLUENCE DE LA FORME CHIMIQUE DE LA MOLECULE	126
6.1. But du test.....	126
6.2. Réactifs.....	126
6.3. Concentrations utilisées	127
6.4. Analyses statistiques	127
6.5. Résultats et tests statistiques	127
7. INFLUENCE DU TEMPS D'EBULLITION DANS LES CASSEROLES .	137
7.1. Matériel et méthode	137
7.2. Résultats.....	138
8. INFLUENCE DES EBULLITIONS SUCCESSIVES DANS LES CASSEROLES.....	139
8.1. Matériel et méthode	139
8.2. Résultats.....	139
9. INFLUENCE DES EBULLITIONS SUCCESSIVES AVEC DE L'ACIDE CITRIQUE DANS LES CASSEROLES.....	140
9.1. Matériel et méthode	140
9.2. Résultats.....	141

10. COMPARAISON DU RELARGEGE D'ALUMINIUM DANS LES SOLVANTS A PARTIR DE CASSEROLES EN ALUMINIUM DE DIFFERENTES QUALITES (DIFFERENTS PAYS).....	141
10.1. Matériel et méthode	141
10.2. Résultats.....	143
11. DISCUSSION DES RESULTATS	144
3^{EME} CHAPITRE MODELISATION CINETIQUE DU TRANSFERT D'ALUMINIUM POUR LE CONTACT ALIMENTAIRE	148
INTRODUCTION.....	148
1. MODELISATION THERMODYNAMIQUE	149
1.1. Introduction.....	149
1.2. Méthode	149
1.3. Résultats.....	150
2. METHODES EXPERIMENTALES	157
2.1. Matériel et réactifs	157
2.2. Méthode	158
3. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LE MODELE THERMODYNAMIQUE	160
3.1. Expériences à 20°C en milieu acide	160
3.2. Expériences à 51°C en milieu acide	161
3.3. Expériences à 84°C en milieu acide	161
3.4. Expériences à 84°C en milieu basique.....	162
3.5. Conclusion	163
4. INFLUENCE DE L'AGITATION.....	163
4.1. But du test	163
4.2. Concentration utilisée	164
4.3. Méthode	164
4.4. Résultats.....	164
4.5. Discussion.....	164
5. ETUDE CINETIQUE.....	165
5.1. Mode opératoire.....	165
5.2. Résultats.....	165
5.3. Discussion.....	168
6. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE.....	168

7. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION.....	169
7.1. But du test.....	169
7.2. Concentration utilisée	169
7.3. Résultats.....	170
7.4. Discussion.....	170
8. INFLUENCE D'UN PRETRAITEMENT DE LA FEUILLE D'ALUMINIUM	171
8.1. But du test.....	171
8.2. Méthodes expérimentales	171
8.3. Résultats.....	172
8.4. Caractérisation de la couche de passivation	174
9. DISCUSSION DES RESULTATS ET PROPOSITION DE MODELE CINETIQUE EN MILIEU ACIDE	177
PARTIE 3 DISCUSSION – CONCLUSION – PERSPECTIVES	179
DISCUSSION	180
RECOMMANDATIONS.....	183
CONCLUSION – PERSPECTIVES.....	184
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	185
ANNEXES	208

LISTE DES ABREVIATIONS

AA	:	Absorption Atomique
Ac	:	Acide
ADN	:	L'acide désoxyribonucléique
ADP	:	Adénosine Di-Phosphate
Al	:	Aluminium
AMP	:	Adénosine Mono-Phosphate
ANOVA	:	Analysis of variance
ARN	:	Les acides ribonucléiques
ATP	:	Adénosine Tri-Phosphate
AWWA	:	American Waste Water Association
CNAM	:	Centre National des Arts et Métiers
CNRS	:	Centre National de la Recherche Scientifique
CNS	:	Système nerveux central
CSHPF	:	Conseil supérieur de l'hygiène publique de France
CV	:	Coefficient of variation
DFO	:	Desferrioxamine
DNF	:	Les dégénérescences neurofibrillaires
DOPA	:	Dihydroxyphénylalanine
EDTA	:	Ethylenediaminetetraacetic
ESEM	:	Environmental scanning electron microscope
ET-AAS	:	Electrothermal-atomic absorption spectrometry
FAO	:	The Food and Agriculture Organization
FDA	:	The Food and Drug Administration
FIA	:	Flow Injection Analysis
ICP-AES	:	Inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy
ICP- MS	:	Inductively coupled plasma-mass spectrometry
INRS	:	Institut national de la recherche scientifique
INSERM	:	Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale
J	:	Jour
JECFA	:	Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives
LAMMA	:	Laser Microprobe Mass Analysis
m	:	Moyenne
MA	:	Maladie d'Alzheimer
n	:	Nombre d'essais
NIST	:	National Institute of Standards and Technology
PAQUID	:	Personnes Âgées QUID
PLSD fisher	:	Fisher's Protected Least Significant Difference
PS	:	Plaques séniles
PTH	:	Parathyroid hormone
r	:	Coefficient de corrélation
SAAE	:	Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique
SD	:	Standard deviation
SEM	:	Microscopie Electronique à Balayage
SEPIHF	:	La spectroscopie d'émission par plasma à couplage inductif haute fréquence
STP	:	Standard temperature and pression
TPC	:	Total Pyrolytic Carbon
TPN	:	Total Parenteral Nutrition
UV	:	Ultraviolet
WHO	:	The World Health Organization
XRD	:	Diffraction des rayons X

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1 : Quelques ligands biologiques de l'aluminium (Martin, 1991)	24
Tableau 2 : Constantes de stabilité des complexes $Al^{3+}-F^-$	25
Tableau 3 : Constantes de stabilité de complexe Aluminium-ligand (acide carboxylique), rapportés par différents auteurs	26
Tableau 4 : Formule chimique d'Acides aminés rencontrés dans les aliments.....	27
Tableau 5 : Constantes de stabilité de complexe Aluminium-ligand (acide aminé), (Yokel, 1994).....	27
Tableau 6 : Abondance d'éléments dans la lithosphère et chez l'homme (exprimée en ppm) et leur abondance relative chez l'homme (Exley, 2003)	33
Tableau 7 : Données sur des concentrations courantes en aluminium dans l'environnement (Jones & Bennett, 1985).....	34
Tableau 8 : Concentrations de l'aluminium dans l'air	34
Tableau 9 : Concentration de l'aluminium dans l'eau douce.....	36
Tableau 10 : Teneur en Al de différents types de légumes (Rao & Rao, 1993)	38
Tableau 11 : Teneur en Al de différents types d'épices et d'herbes (Rao & Rao, 1993).....	38
Tableau 12 : Teneur en Al dans différents types de fruits (Rao & Rao, 1993).....	38
Tableau 13 : Teneur en Al dans différents types de jus de fruits emballés (Rao & Rao, 1993)	38
Tableau 14 : Teneur en Al dans différents types de boissons (Rao & Rao, 1993)	38
Tableau 15 : Teneur en Al dans différents types de produits animaux (Rao & Rao, 1993)	39
Tableau 16 : Quantité moyenne d'aluminium ingérée par jour estimée dans plusieurs pays ..	43
Tableau 17 : Aluminium dans les liquides et les tissus biologiques (Alfrey, 1991).....	46
Tableau 18 : Les situations physiopathologiques dans lesquelles l'aluminium pourrait être impliqué (Zatta <i>et al.</i> , 1991)	53
Tableau 19 : Spécifications des gaz	76
Tableau 20 : Concentration des molécules retenues à l'étude selon la table de compositions des aliments de Souci <i>et al.</i> (1989) dans le citron	82
Tableau 21 : Concentration des molécules retenues à l'étude selon la table de compositions des aliments de Souci <i>et al.</i> (1989) dans l'épinard.....	83
Tableau 22 : Concentration des molécules retenues à l'étude selon la table de compositions des aliments de Souci <i>et al.</i> (1989) dans le lait	84
Tableau 23 : Concentration des molécules retenues à l'étude selon la table de compositions des aliments de Souci <i>et al.</i> (1989) dans le fromage blanc.....	84
Tableau 24 : Influence de la localisation du prélèvement sur le relargage de l'aluminium dans le jus de citron à deux températures avec le test ANOVA avec mesures répétées.....	90
Tableau 25 : Influence de la localisation du prélèvement et de la température sur la quantité d'aluminium relarguée dans les épinards (mélange de feuilles et d'eau résiduelle) avec le test ANOVA avec mesures répétées.....	91
Tableau 26 : Influence de la localisation du prélèvement et de la température sur la quantité d'aluminium relarguée dans les feuilles d'épinards à deux températures avec le test ANOVA avec mesures répétées	91
Tableau 27 : Influence de la localisation du prélèvement sur la quantité d'aluminium relarguée dans l'eau résiduelle à deux températures avec le test ANOVA avec mesures répétées	91
Tableau 28 : Tests des ANOVA avec mesures répétées par localisation de prélèvement pour l'effet de température.....	92
Tableau 29 : Teneurs d'aluminium du jus de citrons verts Pulco® à différentes dilutions ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)	93
Tableau 30 : Test de PLSD de Fisher évaluant la différence de relargage d'aluminium en fonction de la dilution à différents temps de chauffage.....	94

Tableau 31 : Test de PLSD de Fisher évaluant la différence de relargage d'aluminium en fonction du temps de chauffage à différentes dilutions.....	95
Tableau 32 : Nettoyage et décontamination des casseroles en fonction de l'aliment.....	96
Tableau 33 : Caractéristiques des casseroles en aluminium provenant de différents pays en différentes qualités.....	101
Tableau 34 : Données des volumes administrés au départ avant chauffage.....	102
Tableau 35 : Résultats du dosage de l'aluminium en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dans les casseroles en aluminium de différentes qualités en différents pays avec les aliments.....	103
Tableau 36 : Influence de l'acide acétique sur le relargage de l'aluminium en utilisant un film d'aluminium (0,35g). La concentration de l'aluminium est exprimée en $\mu\text{mol.L}^{-1}$	110
Tableau 37 : Influence de différentes conditions de manipulations (avec ou sans bain à ultrasons et avec ou sans EDTA) sur la quantité d'aluminium mis en solution par l'eau désionisée.....	111
Tableau 38 : Comparaison de l'effet de la concentration d'acide acétique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante (obtenue par deux moyens différents).	113
Tableau 39 : Comparaison du relargage de l'aluminium par l'acide acétique en utilisant l'aluminium en feuille et en granulés à température ambiante, Al exprimé en mg/g....	113
Tableau 40 : Influence de l'acide acétique sur le relargage d'aluminium en granulés et en papier à température d'ébullition Al exprimé en mg/g.....	113
Tableau 41 : Comparaison de l'effet de la concentration d'acide acétique avec et sans agitation sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante, Al exprimé en mg/g.....	114
Tableau 42 : Influence de l'acide acétique sur le relargage d'aluminium en granulés avec et sans agitation à température d'ébullition, Al exprimé en mg/g.....	115
Tableau 43 : Influence de la concentration d'acide acétique à température ambiante sur la quantité d'aluminium solubilisée.....	116
Tableau 44 : Quantité d'aluminium relarguée par l'effet de l'eau désionisée (mg/g).....	118
Tableau 45 : Concentrations des molécules étudiées.....	121
Tableau 46 : Test ANOVA testant l'influence de la concentration de chaque chélateur sur la solubilisation de l'aluminium à température ambiante.....	122
Tableau 47 : Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration de chaque chélateur sur la solubilisation de l'aluminium à température ambiante.....	122
Tableau 48 : Test ANOVA testant l'influence de la concentration de chaque chélateur sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition.....	124
Tableau 49 : Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration de chaque chélateur sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition.....	124
Tableau 50 : Résultats du test AVOVA avec mesures répétées (température) et deux facteurs (concentration et nature chimique) pour tester l'influence de différentes concentrations d'acide lactique ou de ses sels sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante ou à ébullition.....	127
Tableau 51 : Résultats de l'influence de la concentration de l'acide lactique et ses sels : sur la mise en solution d'aluminium en fonction de la température.....	128
Tableau 52 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique du lactate pour chaque concentration à température ambiante sur la quantité d'aluminium mise en solution.....	129
Tableau 53 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration de lactate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température ambiante.....	129
Tableau 54 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique du lactate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température d'ébullition.....	130

Tableau 55 : Test PLSD de Fisher testant l'effet de la concentration pour chaque molécule sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel à température d'ébullition	130
Tableau 56 : Résultats du test AVOVA avec mesures répétées (influence de la température) et deux facteurs (nature du cation et concentration) testant l'influence de différentes concentrations d'acide oxalique ou de ses sels sur la quantité d'aluminium mise en solution à température ambiante ou d'ébullition	131
Tableau 57 : Résultats de l'influence de la concentration et de la température sur la quantité d'aluminium mise en solution par l'acide oxalique et ses sels.....	131
Tableau 58 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique de l'oxalate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température ambiante	132
Tableau 59 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration d'oxalate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température ambiante	132
Tableau 60 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique de l'oxalate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température d'ébullition	133
Tableau 61 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration d'oxalate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température d'ébullition.....	133
Tableau 62 : Résultats du test ANOVA avec mesures répétées testant l'influence de la température en fonction de la nature du cation et de la concentration pour l'acide citrique.....	134
Tableau 63 : Résultats de l'influence de la concentration, de l'acide citrique ou ses sels et de la température sur la quantité d'aluminium relarguée.....	134
Tableau 64 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique du citrate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température ambiante	135
Tableau 65 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration de citrate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température ambiante	136
Tableau 66 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique du citrate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température d'ébullition	137
Tableau 67 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration de citrate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température d'ébullition.....	137
Tableau 68 : Relargage de l'Aluminium dans l'eau désionisée lors des différents temps d'ébullition consécutive dans une casserole en aluminium.....	138
Tableau 69 : Données des volumes administrés au départ avant chauffage	142
Tableau 70 : Résultats du dosage de l'aluminium en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dans les casseroles en aluminium de différentes qualités en différents pays avec les solvants	143
Tableau 71 : Comparaison entre les valeurs typiques les plus élevées (relevées après 5h) et les valeurs théoriques (Bayerite ou Boehmite)	161
Tableau 72 : Conditions hydrodynamiques des expériences	164
Tableau 73 : Influence des conditions hydrodynamiques sur la dissolution de l'aluminium	164
Tableau 74 : Influence de la température	167
Tableau 75 : Effet de la concentration de l'acide citrique à 84° C et différents temps.....	170
Tableau 76 : Effet de seuil sur le pH des solutions	170

LISTE DES FIGURES

Figure 1 : Distribution des différentes espèces ioniques de l'aluminium présentes en solutions aqueuses en fonction du pH (Martin, 1986)	24
Figure 2 : Formule de différents acides organiques retrouvés dans les aliments	25
Figure 3 : Distribution des différentes espèces ioniques de l'aluminium présentes en solutions de $1\mu\text{mol.L}^{-1}$ de Al^{3+} et $0,1\text{mmol.L}^{-1}$ de citrate (Martin, 1986)	27
Figure 4 : La consommation mondiale d'aluminium par secteur d'utilisation (% de consommation)	28
Figure 5 : Ménagères en aluminium pur	30
Figure 6 : Emballages en aluminium utilisés dans l'industrie agro-alimentaire	31
Figure 7 : Cycle de l'aluminium (Exley, 2003)	32
Figure 8 : Sources de l'aluminium pour l'homme	42
Figure 9 : Schéma d'un système de spectrométrie d'absorption atomique (modèle 4100 ZL de Perkin Elmer).....	68
Figure 10 : Spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer Zeeman modèle 3030 avec autosampler.....	68
Figure 11 : Spectrophotomètre d'absorption atomique modèle 3030 de Perkin-Elmer.....	69
Figure 12 : Absorption d'un rayonnement de longueur	69
Figure 13 : Schématique générale d'une spectrométrie	69
Figure 14 : Une lampe à cathode creuse (Costantini, 1991)	69
Figure 15 : Conception du four graphite de l'Vov (Evans, 1997).....	69
Figure 16: Conception moderne pour un four de graphite (Evans, 1997).....	70
Figure 17 : Principales raies de l'aluminium	72
Figure 18 : Les profils d'absorption et d'émission dans la bande passante du monochromateur	73
Figure 19 : Signaux analysés obtenus avec l'effet de Zeeman	73
Figure 20 : Schématique des tubes a : tube avec plateforme ; b : tube sans plateforme	73
Figure 21 : Tube de graphite avec la plateforme de l'Vov insérée (Costantini, 1991)	74
Figure 22 : Schéma du four de Massann : a : tube graphite ; b : disques pour arrivée du courant ; c : ouverture pour introduction de l'échantillon ; d : support ; g : isolants plastiques	74
Figure 23 : Schématique des cuvettes des graphites (l'état des nouvelles cuvettes, puis quand il faut les remplacés).....	74
Figure 24 : Programme thermique typique de chauffage pour un four graphite (Evans, 1997)	75
Figure 25 : Programmation de température du four	75
Figure 26 : Effet de la température de carbonisation sur le signal d'absorption de l'aluminium. (Costantini, 1991).....	75
Figure 27 : Schéma de principe et photographie de l'ICP-MS	78
Figure 28 : Schéma des prélèvements pour les épinards.....	88
Figure 29 : Relargage de l'aluminium à partir d'une barquette contenant le jus de citron vert Pulco, en fonction de la dilution et du temps de chauffage.....	94
Figure 30 : Relargage de l'Aluminium dans le jus de citron vert Pulco lors d'ébullitions successives dans une même casserole	97
Figure 31 : Relargage de l'aluminium dans l'eau résiduelle de cuisson des épinards lors d'ébullitions successives dans une casserole en aluminium.....	98
Figure 32 : Effet d'ébullitions successives du lait dans une même casserole en aluminium sur la quantité d'aluminium présent dans l'aliment	99
Figure 33 : Relargage de l'Aluminium dans une casserole en aluminium contenant le fromage blanc.....	99
Figure 34 : Schéma de choix des molécules chélatrices	107

Figure 35 : Test de l'acide acétique à deux températures ambiantes différentes.....	112
Figure 36 : Effet de l'agitation sur l'influence d'acide acétique sur le relargage d'Al à température ambiante	114
Figure 37 : Effet de l'agitation sur l'influence d'acide acétique sur le relargage d'Al à température d'ébullition.....	115
Figure 38 : Effet de concentration d'acide acétique sur le relargage d'aluminium granulé en température ambiante	116
Figure 39 : Influence de la nature du chélateur sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante. Les résultats sont exprimés en mg/g d'aluminium granulé.....	118
Figure 40 : Influence de la nature du chélateur sur la quantité d'aluminium mise en solution à température d'ébullition. Les résultats sont exprimés en mg/g d'aluminium granulé.	119
Figure 41 : Effet de la concentration de chélateur sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante	121
Figure 42 : Effet de la concentration de chélateur sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition	123
Figure 43 : Influence de la température sur le relargage d'aluminium	126
Figure 44 : Effet des cations de l'acide lactique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante	128
Figure 45 : Effet des cations de l'acide lactique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition.....	130
Figure 46 : Effet des cations de l'acide oxalique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante	132
Figure 47 : Effet des cations de l'acide oxalique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition.....	133
Figure 48 : Effet des cations de l'acide citrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante	135
Figure 49 : Effet des cations de l'acide citrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition.....	136
Figure 50 : Relargage de l'Aluminium dans l'eau désionisée lors d'ébullitions successives dans une casserole en aluminium	140
Figure 51 : Relargage de l'Aluminium dans l'acide citrique lors d'ébullitions successives dans une casserole en aluminium	141
Figure 52 : Solubilité des (oxy-)hydroxydes d'aluminium en fonction du pH à 20°C et à 84°C	151
Figure 53 : Solubilité à 20°C de la boehmite et de la bayerite en présence d'espèces citrates (concentration totale en citrate donnée en légende des figures).....	152
Figure 54 : Solubilité à 84°C de la boehmite et de la bayerite en présence d'espèces citrates (concentration totale en citrate donnée en légende des figures).....	152
Figure 55 : pH et concentration totale dissoute en aluminium en fonction de la quantité d'acide citrique initialement introduite, pour la boehmite et la bayerite, à 20°C et à 84°C.	154
Figure 56 : pH et concentration totale dissoute en aluminium en fonction de la quantité de citrate de sodium initialement introduite, pour la boehmite et la bayerite, à 20°C et à 84°C.....	155
Figure 57 : pH des solutions (a) d'acide citrique, (b) de citrate de sodium	156
Figure 58 : pH de solutions contenant initialement une concentration variable d'acide citrique (en légende) lors de la dissolution partielle d'un trihydroxyde d'aluminium (a) à 20°C, (b) à 84°C	156
Figure 59 : Schéma du montage de l'étude du transfert de l'aluminium	158
Figure 60 : Le montage de l'étude du transfert de l'aluminium.....	159
Figure 61 : pH expérimental et pH théorique à l'équilibre (a) : 20°C ; (b) : 84°C	160
Figure 62 : Evolution théorique (traits pleins) et expérimentale (points) dans le diagramme pH/ [Al] _{dissout} à 84°C, en présence initialement d'acide citrique	162

Figure 63 : Evolution théorique (traits pleins) et expérimentale (points) dans le diagramme pH/ [Al] _{dissout} à 84°C, en présence initialement de citrate de sodium (10 mmol/L)	162
Figure 64 : Cinétique de dissolution à 20°C en présence d'acide citrique.....	166
Figure 65 : Cinétique de dissolution à 51°C en présence d'acide citrique.....	166
Figure 66 : Cinétique de dissolution à 84°C en présence d'acide citrique.....	167
Figure 67 : Le tracé du logarithme de la constante cinétique en fonction de l'inverse de la température absolue.....	169
Figure 68 : Effet de la concentration de l'acide citrique à 84° C et différents temps	170
Figure 69 : Le pH calculé par le programme Phreeqc.....	171
Figure 70 : Microscope électronique à balayage "environnemental" de la société FEI, ESEM Quanta 200.....	172
Figure 71 : Diffractomètre PanAlytical X'Pert Pro MPD	172
Figure 72 : [Al] total dissout (mg/L) en fonction de la durée d'attaque et de la température d'attaque (Acide citrique 10 mmol/L).....	173
Figure 73 : [Al] total dissout (mg/L, attaque 5h à 84°C, Acide citrique 10 mmol/L) (a) sans prétraitement (b) avec prétraitement de durée variable à 94°C	174
Figure 74 : Photographies SEM de la surface de la feuille	174
Figure 75 : Photographies SEM de la surface de la feuille après attaque acide.....	175
Figure 76 : Croissance de bayerite lors de l'attaque par l'acide citrique à la surface d'une feuille pré-traitée.....	176
Figure 77 : Aluminium dissout en fonction du logarithme de la constante de première association ($Al^{3+} + L^{n-} \rightleftharpoons AlL^{3-n}$) pour les molécules étudiées	181
Figure 78 : Aluminium dissout en fonction du pH pour les différentes molécules étudiées .	182

INTRODUCTION

Il n'est produit industriellement que depuis environ 150 années mais représente aujourd'hui la 1^{ère} production de métal en tonnage. C'est de l'aluminium.

L'aluminium est le 3^{ème} élément présent à la surface de la terre. Il est le métal à la fois le plus répandu naturellement à la surface de la terre et le plus utilisé dans l'industrie, les transports, le bâtiment, l'automobile, ainsi que dans la fabrication des ustensiles de cuisine (Buclez, 1997) et des emballages alimentaires, en particulier pour leur stockage et leur préparation.

Ainsi, chaque jour, des taux modérés de ce métal pénètrent dans l'organisme et sont capables de s'accumuler au niveau de certains organes.

Aucun rôle biologique bénéfique n'a été attribué à l'aluminium. Longtemps considéré comme inoffensif, l'aluminium est aujourd'hui considéré comme un métal toxique, notamment un neurotoxique (Gupta, 2005), mais aussi un toxique pour l'os.

L'intoxication aluminique s'observe principalement chez le nouveau-né sous nutrition artificielle et chez l'insuffisant rénal chronique. Plusieurs auteurs ont suggéré que le dépôt de l'aluminium lors de la calcification peut être la cause de troubles de l'ossification qui sont associés à des douleurs osseuses chez les malades (Hartmut, 2002 ; Ellis *et al.*, 1979 ; Savory *et al.*, 1986 ; Gupta, 2005) , et chez le rat (Ellis *et al.*, 1979, Konishi *et al.*, 1996 ; Kaur & Gill, 2005 ; Li *et al.*, 2006).

L'intoxication aluminique pourrait également jouer un rôle dans la physiopathologie de la maladie d'Alzheimer (Gupta, 2005 ; Arezoo, 2002 ; Jansson, 2001 ; Edwardson *et al.*, 1991 ; Wisniewski, 1991 ; Martyn *et al.*, 1989 ; Gruszow, 1997). En effet, l'incidence de cette maladie est accrue dans les régions où les eaux de boisson sont riches en aluminium. (Campbell, 2004; Martyn *et al.*, 1989). En France, la lutte contre la maladie d'Alzheimer a été déclarée Grande Cause nationale de l'année 2007.

L'aluminium peut en outre, probablement par un mécanisme radicalaire, entraîner des lésions de l'ADN (Kosagi *et al.*, 1993 ; Wedrychowski *et al.*, 1986 ; Wu *et al.*, 2005).

L'intoxication par l'aluminium dépend de sa forme chimique (Datta *et al.*, 1990) et la quantité relarguée d'aluminium dépend de la température (Rao, 1995).

L'exposition de l'homme est donc inévitable et néfaste.

Le travail de cette thèse est original qui soit en France ou en internationale. Il sera divisé en trois parties, partie bibliographique, partie expérimentale et partie discussion.

La première partie de la thèse est consacrée à la revue bibliographique. L'étude bibliographique a permis de construire dans ce document cinq chapitres bibliographiques très synthétisés : les propriétés physico-chimiques de l'aluminium, l'utilisation domestique de l'aluminium, le métabolisme de l'aluminium, la toxicité de l'aluminium et la méthode de dosage de l'aluminium.

Dans ce travail bibliographique, nous avons présenté l'élément aluminium. Il y a cent cinquante ans, on ne connaissait pas l'aluminium métal. Aujourd'hui, le monde utilise trente millions de tonnes d'aluminium par an. Nous avons abordé le comportement et la chimie de l'ion aluminium en solution aqueuse alors que nous avons regroupé les propriétés physico-chimiques de l'aluminium font de lui un métal très utilisé dans divers produits et procédés et notamment son utilisation domestique ce qu'il a fait qu'il est inévitable que la population y soit exposée quotidiennement par l'air, le sol, les médicaments comme par exemple les antiacides, les poudres, les pâtes, l'aspirine, les antidiarrhéiques, les cosmétiques, notamment les antitranspirants et le rouge à lèvres.

Alors nous avons montré qu'ils avaient des apports d'aluminium sont principalement assurés par l'environnement, les eaux, les produits alimentaires qui soit en aliments crus, nous avons montré que la plupart des aliments contiennent naturellement moins de 0,5mg/100g d'aluminium ou les produits emballés contiennent des additifs alimentaires comme des colorants, et des anti-coagulants à base d'aluminium (silicate d'aluminium, agents de blanchiment, émulsifiant). La consommation de ces produits industriels en grande quantité pourrait induire une augmentation du taux d'aluminium dans le sang.

Nous avons abordé également avec le métabolisme de l'aluminium, les voies de son absorption, son transport et sa répartition dans l'organisme, son élimination par l'organisme et la toxicité de l'aluminium ainsi que des plusieurs pathologies peuvent être impliquées par l'intoxication aluminique.

Il existe une contamination des aliments par contact comme les ustensiles et les emballages, quelques études ont été réalisées mais ils sont des études non comparables, avec des conditions opératoires différentes et instables et incomplètes, Alors qu'aucune conclusion bien déterminée concernant l'exposition humaine à l'aluminium par cette source ne peut être tiré. Des différentes conditions maintenues pour contrôler le relargage de casseroles en aluminium dans les études. Mais aussi les contradictions dans les résultats de différentes études peuvent être expliquée sur la base suivante : a) Type de l'ustensile utilisé (casserole, plat,.....). b) Utilisation précédente de l'ustensile (vieille ou nouvelle). c) Composition de l'ustensile. d) Topographie de surface de l'ustensile. e) Durée de cuisson. f) Composition et le type des aliments cuisinés. g) Utilisation de l'eau du robinet ou de l'eau désionisée pendant l'expérimentation. h) Additifs utilisés pendant l'expérimentation. i) Méthode utilisée pour estimer l'aluminium dans l'échantillon. Le dosage de l'aluminium peut être réalisé en plusieurs étapes et par plusieurs méthodes. Nous avons montré les méthodes les plus courantes et à partir de la pertinence des méthodes d'analyse utilisées pour le dosage de l'aluminium dans les milieux biologiques, les eaux et les denrées alimentaires nous avons donc décidé d'utiliser deux méthodes comparables et notamment en leur très grande sensibilité et leur limite de détection bas.

La deuxième partie de la thèse est orientée vers l'étude expérimentale. C'est dans ce contexte que l'étude expérimentale trouve son intérêt. L'objectif principal était que nous avons voulu apprécier le risque potentiel posé par l'utilisation domestique de l'aluminium.

Le but de notre étude expérimentale a donc été :

- de déterminer s'il y avait une migration de l'aluminium dans les aliments lors de leur stockage ou de leur cuisson dans des matériaux à base d'aluminium ;
- d'évaluer la dose libérée d'aluminium ;

- et de la comparer à la dose maximale admissible pour préserver la santé des populations afin d'apprécier si cette utilisation domestique de l'aluminium pouvait présenter un risque toxique potentiel en santé publique.

Cette étude expérimentale a été développée autour de trois axes, alors pour se faire,

Dans la première partie expérimentale nous avons d'abord étudié la dissolution de l'aluminium depuis des récipients usuels dans des aliments courants, au cours de leur conservation et de leur cuisson. Ces aliments ont été sélectionnés en fonction de leurs teneurs en molécules connues pour être de bons complexants de l'aluminium. Nous avons également étudié le vieillissement de ces matériaux sous des conditions bien contrôlées.

Le second axe est articulé autour de dans un but de simplification du système, les aliments ont ensuite été simulés par des solutions aqueuses en condition de cuisson de différentes molécules présentes dans les aliments, sous leurs formes acides ou salifiées, à différentes températures est ensuite abordée.

Afin de dégager un modèle mécanistique, nous avons enfin focalisé l'étude sur une molécule dans des conditions mieux définies, notamment du point de vue hydrodynamique. Différents facteurs ont été étudiés au cours des différentes expérimentations réalisées. Pour réaliser nos expérimentations il fallait préparer un nouveau montage capable de fixer les différents facteurs à étudier et qu'il maintienne la réalisation et la performance des expérimentations dans des conditions comparables. Nous avons travaillé dans un réacteur permettant de fixer des conditions hydrodynamiques bien contrôlées. Nous avons introduire dans l'étude également les technologies du Microscopie Electronique à Balayage Environnemental (ESEM) et du Diffractomètre pour réaliser des spectres de diffraction des rayons X (XRD).

La troisième partie fait état d'une discussion des résultats obtenus avec les différentes données de la littérature. Ce travail nous a permis d'identifier d'éventuelles habitudes à risque, de proposer des recommandations concernant l'utilisation des ustensiles de cuisine en aluminium, un modèle cinétique a été proposé pour la dissolution dans les conditions étudiées et une méthode de prétraitement a été découverte permettant de réduire le transfert d'aluminium.

Ce travail également ouvrira la voie et aujourd'hui les intoxications aluminiques donc par une contamination des aliments par contact doivent être un champ de recherche majeur pour les biologistes, pharmaciens, médecins, chimistes, les physiciens mais aussi pour les industries en agroalimentaire.

Enfin, nous terminerons notre mémoire par une conclusion et les perspectives de ce travail.

PARTIE 1

BIBLIOGRAPHIE

I. PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE L'ALUMINIUM

Historique

Alun (sulfate d'aluminium de potassium) est dérivé du mot **latin** Alumen.

1761 : Louis-Bernard Guyton de Morveau (Lanthony, 1960) propose le terme **d'ALUMINE** pour la matière première **Alun**. De Morveau et Antoine Lavoisier, en 1787, suggèrent que le terme **ALUMINE** dénomme l'oxyde d'un métal non encore découvert.

1807 : Humphrey Davy (Grande-Bretagne) propose le nom **ALUMIUM** pour le métal (Lanthony, 1960). Ce nom plutôt difficile à prononcer est bientôt remplacé par **ALUMINUM** et plus tard le mot **ALUMINIUM** est adopté par **l'union internationale des chimistes purs et appliqués** afin de se conformer à la fin d'"ium" de la plupart des éléments (IAI, 2000 ; Lanthony, 1960).

1821: P. Berthier (France) découvre une argile dure, rougeâtre, contenant 52% d'oxyde d'aluminium près du village des Baux en France méridionale qu'il appelle bauxite. C'est le minerai le plus commun de l'aluminium.

1825: Hans Christian Oersted (Danemark) produit de petites quantités d'aluminium purifié (Edwards *et al.*, 1930).

1846 : Le chimiste Henry Sainte Claire Deville met au point la première méthode permettant d'isoler l'aluminium métallique en assez grande quantité.

1886 : Paul Héroult dépose le brevet intitulé « Procédé électrolytique pour la production de l'aluminium ». Le procédé par électrolyse, toujours utilisé, permet alors le développement de l'aluminium comme métal bon marché et léger.

L'aluminium n'est produit industriellement que depuis 146 années mais représente aujourd'hui la 1^{ère} production de métal en tonnage. Ainsi, la production primaire annuelle en 1999 était d'environ 24 millions de tonnes et la production secondaire (recyclage) d'environ 7 millions de tonnes. Par comparaison, 14,1 millions de tonnes de cuivre, 6,0 millions de tonnes de fer et 0,2 millions de tonnes d'étain ont été produites en 1999 (IAI, 2000).

I.1. DESCRIPTION DE L'ATOME

L'aluminium (Al) est un métal blanc, léger, solide, qui a l'éclat de l'argent, de numéro atomique 13 et de masse atomique 26,98154, il figure dans le groupe IIIA (configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$) du tableau de classification périodique des éléments de Mendeleïev (Breuer, 2000 ; Lanthony, 1960).

Les propriétés physico-chimiques de l'aluminium font de lui un métal mou et pliable. La faible densité de l'aluminium est une propriété tellement importante que c'est elle qui a donné lieu au plus grand nombre d'applications de ce métal (Lanthony, 1960). Elle est de 2,7 à température ambiante, soit le tiers environ de celle du fer. Elle diminue encore avec l'élévation de la température passant de 2,41 au point de fusion à 2,29 à 1000°C. Le point de fusion relativement bas (658,7°C) de l'aluminium est un facteur important qui explique sa

grande utilisation en fonderie. Sa conductibilité électrique est élevée, (2/3 de celle du cuivre), il est également un bon conducteur de la chaleur (Lanthony, 1960; Breuer, 2000).

En plus de l'état 0 (Al, métal), l'aluminium présente couramment l'état de valence +III correspondant à la configuration électronique [Ne].

^{27}Al est le seul isotope connu (Lanthony, 1960).

Dans la nature l'aluminium existe seulement sous forme de combinaisons très stables avec d'autres composés (en particulier silicates et oxydes). Le métal est très fortement électropositif. L'ion Al^{3+} est peu polarisable et présente les caractéristiques d'un acide de Lewis « dur ». Il forme en général des liaisons ioniques ou électrostatiques (Yokel, 1994).

I.2. COMPORTEMENT DE L'ALUMINIUM EN SOLUTION AQUEUSE

La chimie de l'ion aluminium en solution aqueuse est déterminée par la solvatation qui produit initialement l'ion hexa-aquo-aluminium ($\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) et les équilibres de déprotonation de cet ion (Jolivet, 1994).

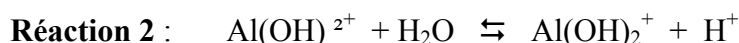
L'ion $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ est l'espèce prédominante en milieu acide ($\text{pH} < 5$) (Alwitt, 1976 ; Breuer, 2000) ; lorsque la solution devient moins acide, il subit des déprotonations successives, conduisant à la formation de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2^+$, de l'espèce insoluble $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ et enfin de l'aluminate tétraédrique $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ (Alwitt, 1976). Celui-ci représente la principale espèce d'aluminium Al^{3+} soluble dans les solutions basiques (Martin, 1986).

Les équilibres entre les quatre espèces hydrolysées sont décrits selon quatre réactions

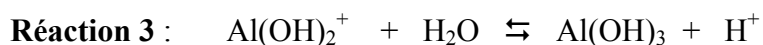


$$K_1 = [\text{H}^+] [\text{Al}(\text{OH}^{2+})] / [\text{Al}^{3+}]$$

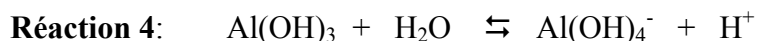
Cette réaction déclenche des échanges successifs de protons qui conduisent aux réactions et aux constantes d'équilibres suivantes :



$$K_2 = [\text{H}^+] [\text{Al}(\text{OH})_2^+] / [\text{Al}(\text{OH})^{2+}]$$



$$K_3 = [\text{H}^+] [\text{Al}(\text{OH})_3] / [\text{Al}(\text{OH})_2^+]$$



$$K_4 = [\text{H}^+] [\text{Al}(\text{OH})_4^-] / [\text{Al}(\text{OH})_3]$$

Dans l'expression des constantes d'équilibre indiquées ci-dessus, les crochets représentent les concentrations des différentes espèces présentes dans la solution (Martin, 1991 ; Martin, 1986).

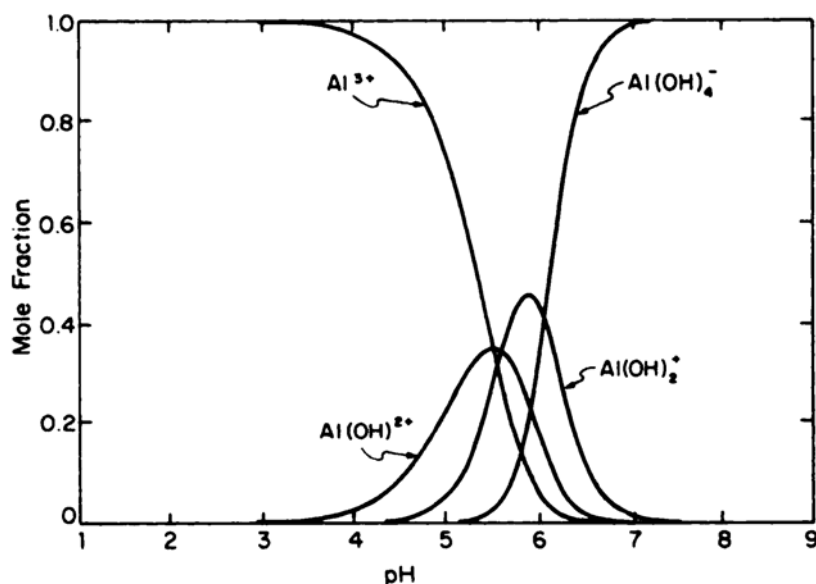


Figure 1 : Distribution des différentes espèces ioniques de l'aluminium présentes en solutions aqueuses en fonction du pH (Martin, 1986)

I.3. LES LIGANDS ET LES LIAISONS

L'aluminium forme des complexes avec les bases comme OH^- , F^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , CH_3COO^- , ROH , RO^- , et RNH_2 (Yokel, 1994 ; Moody *et al.*, 1990 ; Shoop *et al.*, 1996). En particulier, l'aluminium présente une très forte affinité vis à vis des groupements phosphates avec lesquels, il est très fréquemment lié sous forme de complexes de type AlPO_4 (Martin, 1986 ; Martin, 1992 ; Martin, 1991).

Ligand ou système anorganique	Log K_s	pH 6,6		pH 7,4	
		Log $K_{6,6}$	pAl	Log $K_{7,4}$	pAl
ADN	<5,6	< 5,6	< 7,3	< 5,6	< 7,3
F^- , 3 mmol.L-1	6,4 ; 5,2		8,6		8,9
Amorphous Al(OH)_3	insoluble		9,1		11,5
Catecholamines	15,6 ; 13,0	7,4 ; 4,8	9,7	9,0 ; 6,4	12,8
HOPO_3^{2-}	6,3	5,9	9,9	6,2	9,5
AlPO_4	insoluble		11,7		12,1
2,3-DPG, 3 mmol.L-1	12,5	11,6	12,2	12,2	13,1
ATP, 1 mmol.L-1	7,9 ; 4,6	8,9	12,3	9,8	13,0
Citrate, 0,1 mmol.L-1	8,1	11,3	13,3	12,7	14,7
Transferrine				13,6 ; 12,8	15,3
Deferoxamine	24,1	16,8	18,4	19,2	20,8

Tableau 1 : Quelques ligands biologiques de l'aluminium (Martin, 1991)

Le tableau 1 rassemble, pour des pH de 6,6 et de 7,4, les constantes de stabilité et les valeurs des pAl ($-\log [\text{Al}^{3+}] = \text{pAl}$) au niveau de différents systèmes mis en présence de $1 \mu\text{mol.L}^{-1}$ d'aluminium. L'augmentation des pAl traduit une augmentation de la stabilité de la liaison de l'aluminium avec le ligand (Martin, 1992 ; Martin, 1991).

Complexe	Constantes de stabilité (Log)	Références
[AlF ₃], [AlF ₄ ⁻]	15,5 ; 18,3	Sillen & Martell (1964)
[AlF ₂ ²⁺], [AlF ₂ ⁺], [AlF ₃], [AlF ₄ ⁻]	6,1 ; 11 ; 14,9 ; 17,7	Hem (1967)
[Al(OH)F ⁺], [Al(OH)F ₂]	6,1 ; 10,4	Martell <i>et al.</i> (1990)

Tableau 2 : Constantes de stabilité des complexes Al³⁺-F⁻

Al³⁺ forme aussi des complexes (tableau 2) avec l'ion fluorure F⁻ (Yokel, 1994 ; Martin, 1986).

L'aluminium forme de nombreux complexes avec les acides monocarboxyliques: (Al₂(OH)₂L⁺³, Al₂(OH)₂(H₁L)₂) et avec les acides dicarboxyliques: l'aluminium forme des complexes en pH acide comme : AlL₂⁻ et Al(OH)L₂²⁻ (Yokel, 1994).

L'aluminium forme également de nombreux complexes avec des acides aminés tel que Arginine et Histidine.

Des constantes de stabilité des complexes avec les principaux acides carboxyliques (figure 2) rencontrés dans les aliments sont indiquées dans le tableau 3.

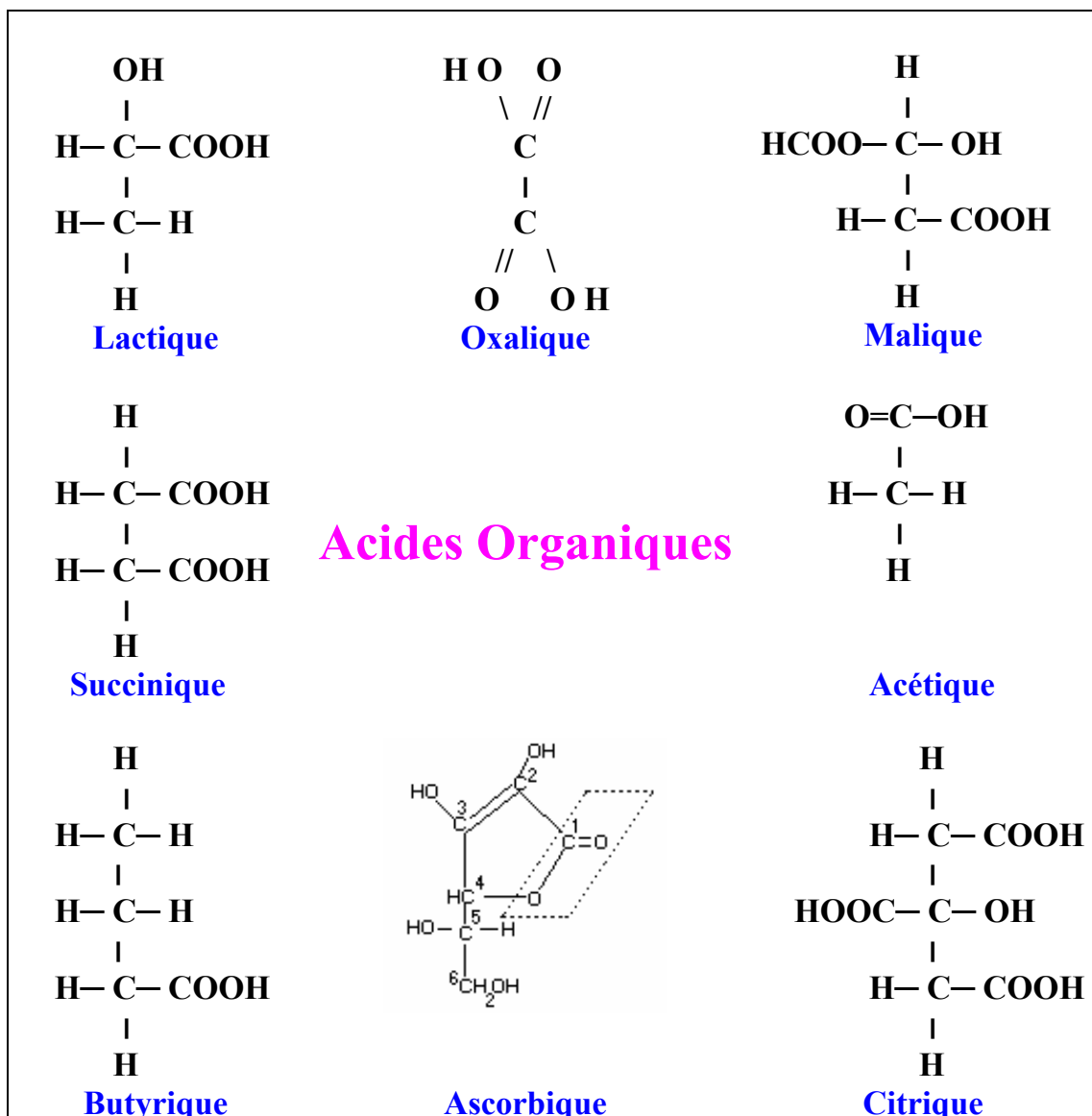


Figure 2 : Formule de différents acides organiques retrouvés dans les aliments

Ligand (L) de l'acide carboxylique	Constantes de stabilité (Log)	Références
Acide acétique (L = CH₃COO⁻)		
AlL ⁺²	1,5	Martell <i>et al.</i> (1982)
Al ₂ (OH) ₂ L ³⁺	8,0	Marklund <i>et al.</i> (1989)
Acide butyrique (L = C₃H₇COO⁻)		
AlL ⁺²	1,6	Martell <i>et al.</i> (1977)
Acide lactique (L = C₂H₄OHCOO⁻, H-1L = C₂H₄OCOO⁻²)		
AlH ₋₂ L ₂ ⁻ , Al(OH) ₂ (H ₋₁ L) ⁻	23,0 ; 24,6	Perrin (1979)
Al(H ₋₁ L)L	6,2	Marklund (1986)
Al ₂ (OH) ₂ (H ₋₁ L) ₂	16,8	Marklund (1990)
Acide ascorbique (HL = C₆H₈O₆)		
AlHL, Al(HL) ₂	1,9 ; 3,6	Martell <i>et al.</i> (1977)
Acide oxalique (L = C₂O₄⁻²)		
AlL ⁺ , AlL ₂ ⁻ , AlL ₃ ⁴⁺	6,1 ; 11,1 ; 15,1	Martell <i>et al.</i> (1977), Perrin (1979)
AlL ⁺ , AlL ₂ ⁻ , AlL ₃ ⁴⁺	5,0 ; 9,3 ; 12,4 ; 3,7	Jackson & Cosgrove, (1982)
AlL ⁺ , AlL ₂ ⁻ , AlL ₃ ⁴⁺	6,0 ; 10,9 ; 16,0	Smith & Martell (1989)
AlL ⁺	6,53	Hue <i>et al.</i> (1986)
AlL ⁺ , AlL ₂ ⁻ , AlL ₃ ⁴⁺ , Al ₂ L ⁴⁺	4,2 ; 9,6 ; 13,1 ; 7,5	Berthon & Daydé (1992)
Acide succinique (L = C₂H₄(COO)₂⁻²)		
AlL ⁺ ,	3,9	Venturini <i>et al.</i> (1987)
AlL ⁺	2,9	Jackson & Cosgrove, (1982)
AlL ⁺	4,6	Hue <i>et al.</i> (1986)
Acide malique (L = C₂H₃OH(COO)₂⁻²)		
AlL ⁺ , AlLH ²⁺	4,6 ; 6,9	Venturini <i>et al.</i> (1987)
AlL ₂ ⁻	7,6	Berthon & Daydé (1992)
AlL ₂ H	11,3	Venturini <i>et al.</i> (1987)
AlL ⁺	6	Hue <i>et al.</i> (1986)
Acide citrique (L = C₃H₄OH(COO)₃⁻³)		
AlL	10,0	NIST46.2
AlL ₂ ³⁻	14,8	NIST46.2
AlHL ⁺	12,9	NIST46.2
AlOHL ⁻	3,6	Öhman (1988)
AlOHL ₂ ⁴⁻	6,8	Venturini (1989)
Al(OH) ₂ L ₂ ⁴⁻	-0,2	Venturini (1989)
Al ₃ (OH) ₄ L ₃ ⁴⁻	15,1	Venturini (1989)
Al ₃ (OH) ₇ L ₃ ⁷⁻	-10,9	Öhman (1988)
Al ₂ (OH) ₂ L ₂ ²⁻	12,7	Venturini (1989)

Tableau 3 : Constantes de stabilité de complexe Aluminium-ligand (acide carboxylique), rapportés par différents auteurs

Les différences observées entre auteurs pour un même chélate sont dues aux conditions opératoires et parfois à des différences dans l'expression de la constante d'acidité. Une analyse plus détaillée des équilibres de complexation de l'aluminium par l'acide citrique est donnée en annexe 23.

L'aluminium Al³⁺ réagit avec le citrate di-ions dans des solutions acides, et donne un complexe qui déclenche une déprotonation.

II. UTILISATION DOMESTIQUE DE L'ALUMINIUM

Des composés naturels de l'aluminium ont été employés par de nombreuses civilisations pour différentes raisons. Des argiles se composant de silicates hydratés d'aluminium ont été employés en poterie et du sulfate d'aluminium (alun) était utilisé par les Egyptiens, les Grecs et les Romains pour son usage comme mordant (IAI, 2000 ; Grinberg, 2003).

Il y a cent cinquante ans, on ne connaissait pas l'aluminium métal. Aujourd'hui, le monde utilise trente millions de tonnes d'aluminium par an, dont l'utilisation est répartie comme indiquée dans la figure 4 suivante (Grinberg, 2003 ; Intexalu Industries, 1997).

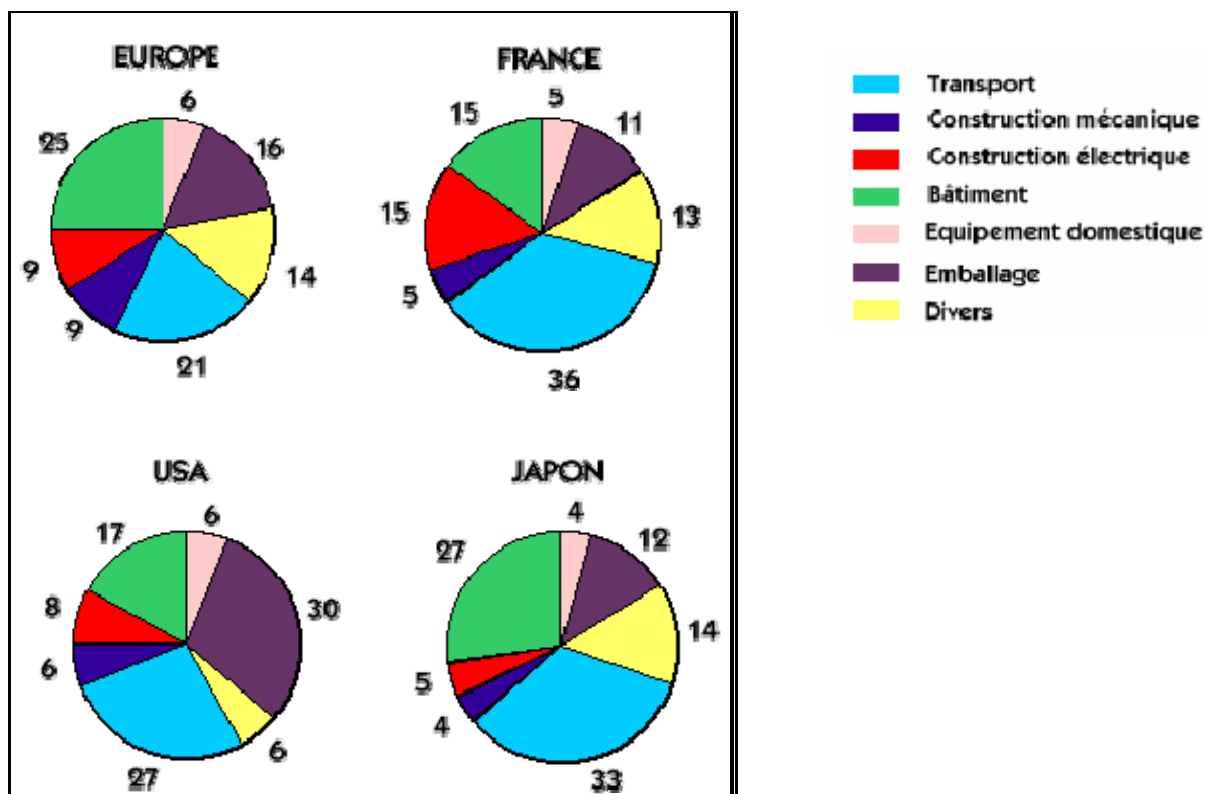


Figure 4 : La consommation mondiale d'aluminium par secteur d'utilisation (% de consommation).

En France, le principal secteur utilisateur d'aluminium est celui des transports avec quelque 430 kt (milliers de tonnes) en 2000, suivi du bâtiment (270 kt) et de l'emballage (150 kt).

Consommation française d'aluminium par secteurs d'utilisation (chiffres 2000) :

Transports (avions, trains..)	32%
Bâtiments (structures, fenêtres, vérandas,...)	20%
Emballage (cannes de boisson, aérosols, opercules de yaourt)	11%
Constituants électriques (câbles lignes à haute tension,...)	8%
Constituants mécaniques (pièces de moteur,...)	5%
Equipement domestique (électroménager, meubles, radiateurs)	5%
Divers (stylos, étuis à lunettes, équipements sportifs,...)	19%

II.1. ALUMINIUM ET ALLIAGES D'ALUMINIUM UTILISES EN AGRO-ALIMENTAIRES

1.1. Les alliages utilisés en agro-alimentaire

La réglementation française limite depuis 1987 les métaux inclus dans les alliages d'Al utilisés en agroalimentaire (Severus, 1989)

Si $\leq 13,5\%$, Mg $\leq 11,0\%$, Mn $\leq 4,0\%$, Ni $\leq 3,0\%$, Fe $\leq 2,0\%$, Cu $\leq 0,6\%$, Sb $\leq 0,4\%$, Cr $\leq 0,35\%$, Ti $\leq 0,3\%$, Zr $\leq 0,3\%$, Zn $\leq 0,25\%$, Sr $\leq 0,2\%$, Sn $\leq 0,1\%$. Les concentrations en As, Ta, Be, Tl, ou Pb doivent être toutes $\leq 0,05\%$, et l'ensemble ne doit pas dépasser, exprimé en Al total $0,15\%$ (Severus, 1989).

Dans d'autres pays, notamment des pays pauvres, des ustensiles de cuisine sont encore fabriqués avec des alliages Al-Pb de moins bonne qualité que les ustensiles fabriqués avec des alliages de Al-Mn (Rao & Rao, 1995 ; Samsahl & Wester, 1977).

1.2. Classification des aluminium et alliages en fonction de leur utilisation (AA, 1992)

⇒ *Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique – usage unique*

Ce type d'aluminium est employé pour l'utilisation nécessitant un contact de longue durée (emballages) :

- Boîtes pour conserves appertisées.
- Boîtes pour boisson.
- Boîtiers sous pression.
- Opercules produits laitiers vernis.
- Feuille mince pour fromage fondu.
- Coupelles

⇒ *Aluminium ou alliage revêtu d'un revêtement organique – usage répétitif*

Ce type d'aluminium est employé pour l'utilisation nécessitant un contact de courte durée et destiné à un usage répétitif.

Les principaux exemples sont :

- Les ustensiles ménagers : casseroles, poêles, plats, gourdes.
- Les appareils électroménagers de cuisson, tels que les autocuiseurs.

⇒ *Aluminium ou alliage non revêtu – usage unique*

Ce type d'aluminium est employé pour une utilisation nécessitant un contact de durée variable et destinée à un usage unique. Il s'agit le plus souvent d'emballages. Les principaux exemples sont :

- Papier chocolat
- Aluminium ménager
- Barquettes
- Agrafes (saucisson)

- Plats
- Bagues (poulets)

⇒ *Aluminium ou alliage non revêtu éventuellement anodisé – usage répétitif*

Ce type d'aluminium est employé pour une utilisation nécessitant un contact de durée variable destiné à un usage répétitif. Les principaux exemples sont :

- Les ustensiles ménagers : casseroles, plats, ustensiles
- Les équipements de l'industrie agro-alimentaire : fûts, citernes, tuyaux, surfaces de travail, machines.

II.2. CASSEROLES ET ASSIMILES

C'est avec les casseroles, que pénètre dès le début du siècle, l'aluminium dans les foyers. Aujourd'hui, l'utilisation des casseroles et autres ustensiles ménagers (Tennakone *et al.*, 1987 ; Trapp *et al.*, 1981; Nagy *et al.*, 1994 ; Buclez, 1997) dont quelques exemples sont représentés sur la figure (5) reste très répandu dans le monde, bien que très variable d'un pays à l'autre.



II.3. EMBALLAGES ET FILM ALUMINIUM

Cette utilisation est plus récente que la précédente (Grinberg, 2003 ; EAA, 2001) mais représente un secteur plus important (figure 7)

L'aluminium sous forme de feuille, barquettes alimentaires, boîtes de boisson est largement utilisé pour la protection, le stockage, la conservation et la préparation d'aliments et boissons (Grinberg, 2003 ; EAA, 2001).

Le secteur de l'emballage est le premier marché en Amérique du Nord avec 35% de part de marché contre 15% de part de marché en Europe en 2004. On utilise l'aluminium dans l'emballage rigide, boîtes de boisson, boîtes pour appertisation (conserves). L'emballage souple fait largement appel à l'aluminium, et représente la moitié du tonnage de l'aluminium dans l'emballage en Europe. Il est principalement utilisé pour les opercules de produits frais, le conditionnement des biscuits, chocolat, café (figure 6).



Figure 6 : Emballages en aluminium utilisés dans l'industrie agro-alimentaire

III. METABOLISME DE L'ALUMINIUM

L'aluminium fait parti des éléments (*corps simples*) présents dans l'organisme en quantité extrêmement réduite. Exley s'est proposé de rapporter tous les processus qui, en agissant comme s'ils étaient un événement simple, expliqueraient les abondances lithosphériques et biosphériques de l'aluminium, dans le tableau 6 et la figure 7 (Exley, 2003)

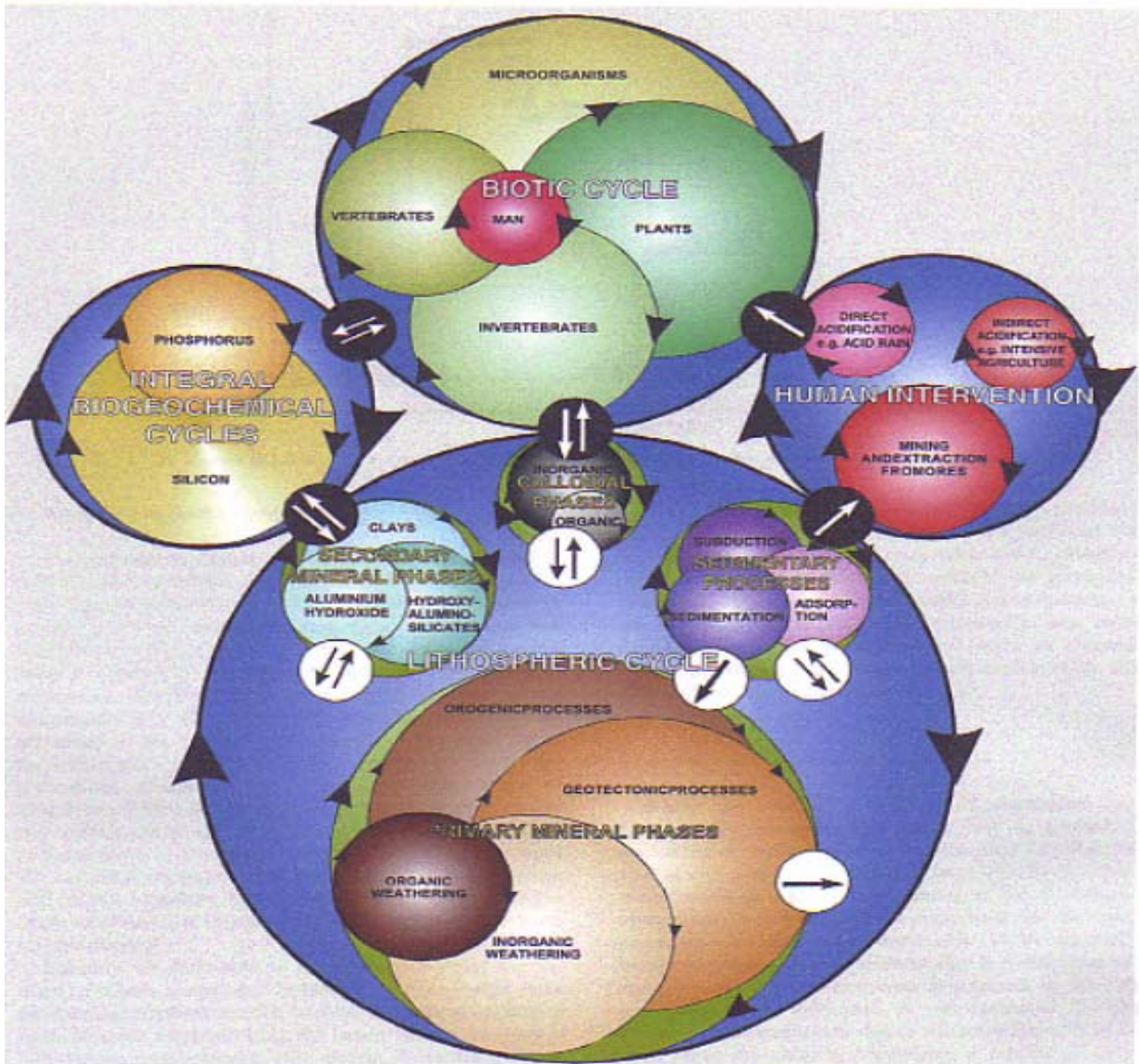


Figure 7 : Cycle de l'aluminium (Exley, 2003)

Rang	Lithosphère (L)		Humains (B)		Humains/Lithosphère (B/L)	
1	Oxygène	474000	Oxygène	614285	Azote	1029
2	Silicone	277000	Carbone	228571	Carbone	476
3	Aluminium	82000	Hydrogène	100000	Hydrogène	66
4	Fer	41000	Azote	25714	Phosphore	11
5	Calcium	41000	Calcium	14286	Soufre	8
6	Sodium	23000	Phosphore	11143	Cadmium	7
7	Magnésium	23000	Soufre	2000	Oxygène	1,3
8	Potassium	21000	Potassium	2000	Zinc	0,44
9	Hydrogène	1520	Sodium	1429	Calcium	0,35
10	Phosphore	1000	Magnésium	271	Plomb	0,121
11	Manganèse	950	Fer	60	Potassium	0,095
12	Carbone	490	Zinc	33	Sodium	0,062
13	Soufre	260	Plomb	1,7	Cuivre	0,02
14	Nickel	80	Cuivre	1	Magnésium	0,012
15	Zinc	75	Silicone	1	Fer	0,0015
16	Cuivre	50	Aluminium	0,9	Nickel	0,00025
17	Azote	25	Cadmium	0,7	Manganèse	0,00021
18	Plomb	14	Manganèse	0,2	Aluminium	0,000011
19	Cadmium	0,11	Nickel	0,02	Silicone	0,000004

Tableau 6 : Abondance d'éléments dans la lithosphère et chez l'homme (exprimée en ppm) et leur abondance relative chez l'homme (Exley, 2003)

III.1. LES APPORTS

Les apports d'aluminium sont principalement assurés par l'environnement, les produits alimentaires, et les eaux (WHO, 1997 ; Scacar, 2004).

1.1. Apport par l'environnement

L'aluminium est le 3^{ème} élément minéral le plus répandu dans la croûte terrestre après la silice. Il est donc omniprésent dans l'environnement. On ne le trouve jamais, dans la nature sous forme métallique, mais toujours combiné avec d'autres éléments, notamment avec l'oxygène (Buclez, 1997) sous forme d'oxyde d'aluminium anhydre ou hydraté, ou de microcristaux d'aluminosilicates, c'est à dire combiné à différents silicates tels que les feldspaths, les argiles, les porphyres, les granites et les micas, qui entrent dans la composition de tous les sols. Ces microcristaux, se dispersent très facilement dans l'air où ils constituent l'essentiel des poussières atmosphériques que nous respirons (Calop, 1975 ; Sandell *et al.*, 1977).

Leur composition est fonction du pH, de la composition minéralogique, de la nature et de la quantité des constituants organiques présents. Il est donc difficile de donner des évaluations générales des concentrations présentes dans l'environnement (Gourier-Fréry, 2003 ; Dass, 2000). Jones et Bennett (1985) ont récapitulé les données sur des concentrations en aluminium dans l'environnement (tableau 7).

Environnement	Concentration de l'aluminium	
Air urbain	160-7000	ng/m ³
Air rural	150-325	ng/ m ³
Sol agricole	10 000-300 000	mg/kg
Eau douce	1-2250	µg.L ⁻¹
Océan (dissous)	1-5	µg.L ⁻¹
Plantes terrestres	50-600	mg/kg

Tableau 7 : Données sur des concentrations courantes en aluminium dans l'environnement (Jones & Bennett, 1985)

L'aluminium présent dans l'environnement provient essentiellement de processus naturels et pour une faible part de sources anthropogènes, (Lantzy & Mackenzie, 1979), malgré sa très large utilisation dans l'industrie qui augmente ainsi sa dispersion dans l'environnement. L'aluminium est le constituant important d'un certain nombre de composants atmosphériques (Calop, 1975), étant fortement concentré dans les poussières et particules :

- dérivées du sol (Sorenson *et al.*, 1974).
- émise lors des éruptions volcaniques (Lee & von Lehmden, 1973 ; Sorenson *et al.*, 1974 ; Lantzy & Mackenzie, 1979).
- issues de la combustion de charbon.
- issues de l'activité humaine telle que les mines et l'agriculture (Eisenreich, 1980).

Les concentrations de l'aluminium de l'air sont très variables, allant de 0,5 ng/m³ en Antarctique à 1000 ng/m³ dans des secteurs industrialisés. Elles sont résumées dans le tableau 8.

Secteur	Année	Dimension de particule (µm)	Concentration d'aluminium	Référence
Antarctique	1970	NR	0,57 (0,32-0,81)	Zoller <i>et al.</i> (1974)
Arctique (Barrow, Alaska)	1976-1978	NR	25	Rahn (1981)
Hawaii	1967	> 0,15	2-40	Hoffman <i>et al.</i> (1969)
Océan Atlantique		NR	8-370	Duce <i>et al.</i> (1975)
		NR	95 (41-160)	Windom (1981)
Océan Atlantique près de la côte des Etats-Unis USA		NR	102-184	Windom (1981)
Mer du Nord	1988-1989	NR	294,5 (21-887)	Chester&Bradshaw (1991)
	1988-1989	NR	197 (17-903)	Ottley & Harrison (1993)
	1985-1986	NR	210 (64-600)	Kersten <i>et al.</i> (1988)
Mer Baltique	1985	NR	218 (47-800)	Häsänen <i>et al.</i> (1990)
Kiel Bight, Allemagne	1981-1983	NR	394 (68-720)	WHO, 1997
Villes des Etats-Unis secteurs industriels	1975-1977	< 3,5	48-1983	Stevens <i>et al.</i> (1978)
	1975-1977	> 3,5	331-8678	Stevens <i>et al.</i> (1978)
Buffalo, New York, Etats-Unis	1968-1969	NR	1000-8000	Pillay& Thomas (1971)
Sud de l'Arizona	1974	NR	5700	Moyers <i>et al.</i> (1977)
Sud de l'Arizona	1974	NR	1200	Moyers <i>et al.</i> (1977)
Charleston, West Virginia	1976	< 3,5	74	Lewis & Macias (1980)
	1976	> 3,5	1100	Lewis & Macias (1980)
UK (zone non-urbaine)	1972-1973	NR	27-640 ng/kg	Cawse (1974)
Birkenes, Norvège	1978-1979	NR	80	Amundsen <i>et al.</i> (1992)
	1985-1986	NR	73	Amundsen <i>et al.</i> (1992)
UK (poussières des rues Londoniennes)		NR	3,7 -11,6 µg/kg	Leharne <i>et al.</i> (1992)

NR : non reporter

Tableau 8 : Concentrations de l'aluminium dans l'air

1.2. Apports par l'eau

1.2.1. Concentrations en aluminium des eaux douces

Les concentrations en aluminium des eaux douces de surface peuvent varier de manière significative, en fonction des divers facteurs physico-chimiques, minéralogiques et environnementaux (WHO, 1997).

L'aluminium est présent sous différentes formes dans l'eau douce, en suspension ou dissous. Il est lié avec des ligands organiques, des ligands inorganiques ou sous forme d'ion libre aluminium. Il peut exister comme monomère dans l'eau normale, mais il a tendance à se polymériser en fonction du temps. La spéciation de l'aluminium est déterminée par le pH, les concentrations en carbone organique dissous (WHO, 1997 ; Bérubé *et al.*, 1999 ; Gauthier *et al.*, 2000), le fluorure, le sulfate, le phosphate, le silicate et les particules en suspension.

L'aluminium présent dans les eaux de surface provient :

- de l'atmosphère.

Cette contribution est peu importante sauf dans le cas des eaux stagnantes (Sposito, 1996) et lors des pluies acides. Les régions affectées par ces pluies sont l'Europe centrale et l'Europe de l'Est, mais aussi le Canada, le Royaume-Uni, et les Etats-Unis (Sposito, 1996).

- du flux de matière sol-eau

La matière particulaire des sols et des divers sédiments représente la plus grande source d'aluminium des eaux de surface. Cependant cette forme (micropoussières d'argiles insolubles) est peu mobilisable, cet aluminium étant insoluble dans la plupart des eaux considérées (Sposito, 1996). Ce flux est contrôlé par différents facteurs : la quantité d'aluminium du bassin versant, l'érosion que subit ce site, la pente du lieu, les précipitations et l'intervention de l'homme. (Sposito, 1996). Des estimations de ce flux ont conduit à des valeurs de 76 mmol/m²-an en Californie (Garrels, 1975) et de 125 mmol/m²-an pour une forêt du New-Hampshire. Dans cette dernière étude, 41% de l'aluminium était sous forme particulaire et 59% sous forme dissoute. (Sposito, 1996).

- de formes dissoutes.

La régulation de la quantité d'aluminium dissout dépend de divers facteurs : climat, pente, température, végétation, nature du sol, circulation de l'eau (Sposito, 1996). Les concentrations en aluminium dissout dans l'eau sont généralement faibles. Ceci est principalement dû à la faible solubilité des minéraux contenant de l'aluminium, aux valeurs de pH des eaux naturelles et aux faibles concentrations de complexes. L'aluminium dissout se présente sous la forme de composés allant de très réactifs (liés à des complexes inorganiques) à non réactifs (liés à des complexes organiques). Ce sont les composés réactifs qui ont soulevés des inquiétudes relatives à la salubrité de l'eau potable (Scott, 2003 ; Bérubé *et al.*, 1999)

Les concentrations dissoutes d'aluminium pour une eau de pH avoisinant la neutralité sont habituellement basses. Elles s'étendent de 1,0 à 50 µg.L⁻¹. Elles peuvent atteindre pour les eaux de ruissellement 240 µg.L⁻¹ (Sposito, 1996).

Elles atteignent 500 à 1000 µg.L⁻¹ dans les eaux plus acides, l'aluminium contenu dans les roches et les sols pouvant alors être mis en solution (WHO, 1997).

Dans des conditions d'acidité extrême telles que les eaux de drainage acide de mine, les concentrations dissoutes d'aluminium peuvent aller jusqu'à 90 mg.L⁻¹ (Filipek *et al.*, 1987).

L'aluminium peut également être lixivié à partir de remblai contenant des résidus de combustion de charbon (Sorenson *et al.*, 1974).

Les concentrations de l'aluminium dans l'eau douce sont récapitulées dans le tableau 9.

Secteur	Année	pH	Taille de Particule(μm)	Concentration $\mu\text{g.L}^{-1}$	Référence
Lac Gardsjo (captage) Suède	1981	4,0 -6,4	< 0,45	300-2500	Lee (1985)
Lac suédois	1980	5,7 -8,8		69 (10-243)	Borg (1987)
Lac Ard Forest Torrent Galloway, Ecosse	1979-1980	4,63 6,62	< 1,0 < 1,0	400 25	Caines <i>et al.</i> (1985) Caines <i>et al.</i> (1985)
Llyn Brienne Captage Wale	1984-1985 1984-1985 1984-1985 1984-1985	4,6-5,3 4,87 5,2 6,9	< 0,451	120-430 42 $\mu\text{Eq.L}^{-1}$ 18 $\mu\text{Eq.L}^{-1}$ 7 $\mu\text{Eq.L}^{-1}$	Goenaga & Williams (1990) Whitehead <i>et al.</i> (1988) Whitehead <i>et al.</i> (1988) Whitehead <i>et al.</i> (1988)
Rivières Esk and Duddon, Cumbria, UK (debit modéré) (faible débit)	1983-1984 1983-1984	4,3-7,2 4,8-7,5		20-940 5-245	Bull & Hall (1986) Bull & Hall (1986)
Lac Shield, Ontario et Quebec	1982	4,4-7,1		46-372	WHO, 1997
Fleuve Zaire	1976	6,8	< 0,46	28-44	van Bennekom & jager (1978)
Fleuve Niger	1976	8,7	< 0,45	3-6	van Bennekom & jager (1978)
Réservoirs, Madras, Inde	1991			14 (5-210)	Pitchai <i>et al.</i> (1992)
Rivière Orange, voooldrif Afrique du Sud	1958-1959	6,4-8,1		36-1080	De Villiers (1962)
Rivière Yodo, Japon	1981-1990			10-1150	Yagi <i>et al.</i> (1992)
Torrent des Vosges, France	1990 1990	6,96 4,64-5,74		64 185-351	Mersch <i>et al.</i> (1993) Mersch <i>et al.</i> (1993)
Lac Bog, NE Belgique	1984-1986 1984-1985 1984-1986 1984-1985	3,4-3,9 3,4-3,9 6,0 6,0	< 0,4 > 0,4 < 0,4 > 0,4	150-3770 3200-65 000 < 20 78 100-145 100	Courtijn <i>et al.</i> (1 987) Courtijn <i>et al.</i> (1 987) Courtijn <i>et al.</i> (1987) Courtijn <i>et al.</i> (1987)
Torrent, Californie, USA Rivière St Lawrence, USA	1967 1974-1976 1974-1976	 7,6-8,0 7,6-8,0	< 0,45 < 0,45 > 0,4	15 64 964	Silvey (1967) Yeats & Bewers (1982) Yeats & Bewers (1982)
Torrent Centre Sud de la Floride	1969			200-300	Dantzman & Breland (1969)
Canal d'évacuation autoroutier, Louisiana	1990			412 (250-1270)	Madigosky <i>et al.</i> (1992)
Torrent Nord Californie	1972			5-10	Jones <i>et al.</i> (1974)

Tableau 9 : Concentration de l'aluminium dans l'eau douce

1.2.2. Apports par l'eau et les traitements de l'eau du robinet

Dans certaines régions, les microparticules en suspension peuvent être en quantité très importante. Dans ce cas, elles vont alors modifier la coloration et la turbidité de l'eau lui donnant un goût peu agréable à la consommation (Scott, 2003).

Pour pallier à ce phénomène les services des eaux de la plupart des pays utilisent des sels d'aluminium solubles comme agents clarifiants tels que l'alun (sulfate d'aluminium) et le chlorure de polyaluminium (Scott, 2003). Ces composés à base d'aluminium, chargés d'éliminer les microorganismes nocifs de l'eau, la débarrassent également des matières organiques qui y sont naturellement présentes. En effet, la réaction entre les substances chimiques utilisées pour la désinfection et ces matières organiques engendre des cancérigènes puissants éliminés lors du flocage, coagulation entre les particules et le composé aluminique ajouté (Scott, 2003). Ces sels d'aluminium, peu coûteux, ont en outre l'avantage de donner à l'eau une coloration légèrement bleutée que les consommateurs prennent pour une marque d'authenticité et de qualité.

Le traitement des eaux par ces sels d'aluminium va rendre l'eau plus potable mais en contrepartie va augmenter leur teneur en aluminium soluble, facilement absorbable (Scott, 2003).

Ainsi, les sels d'aluminium, mal utilisés, peuvent être la cause de concentrations très élevées d'aluminium résiduel dans l'eau potable (Jansson, 2001 ; Bérubé *et al.*, 1999).

Selon les estimations de l'American Waste Water Association (AWWA), l'eau potable (notamment l'eau traitée) fournirait environ 5 % de l'aluminium ingéré par l'être humain (Harasick, 1995).

Dès 1978, face à la surmortalité des dialysés par intoxication aluminique, la Ville de Paris a remplacé les sels d'aluminium par les sels de fer moins dangereux. Mais toutes les communes et distributeurs d'eau n'en ont pas les moyens ni la volonté.

Des mesures ont été prises afin d'éviter, par l'intermédiaire des eaux de boisson, un apport excessif de ce métal à l'homme. Les directives de la communauté économique européenne du 15 juillet 1980 (Martyn *et al.*, 1989 ; Michel *et al.*, 1991 ; Neri *et al.*, 1991), relatives à la qualité des eaux destinées à la consommation humaine, a fixé la concentration maximale admissible en aluminium à 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Cependant, l'étude PAQUID (Salamon et Dartigues, 1999) de l'INSERM (Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale) a démontré qu'un fort taux d'aluminium dans l'eau du robinet rendait plus fréquentes les affections de type Alzheimer.

En effet, sur 63 personnes exposées à plus de 100 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans 4 communes (situées principalement en Dordogne) 17 ont développé une démence alors que statistiquement moins de 9 cas étaient attendus.

Si les résultats de l'étude PAQUID (Salamon et Dartigues, 1999) étaient confirmés, il faudrait impérativement revoir à la baisse la recommandation européenne qui limite à 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ la teneur en aluminium de l'eau potable, selon Michel Boisset, membre du CSHPF (conseil supérieur de l'hygiène publique de France) et directeur du laboratoire de biologie du CNAM.

Une étude récente effectuée chez les souris prouve qu'il y a une augmentation des processus inflammatoires dans le cerveau suivant l'exposition chronique à l'Al dans l'eau potable (Campbell, 2004).

En effet, il n'y a pas de façon simple ni bon marché d'éliminer l'aluminium de l'eau du robinet à la maison. La distillation par entraînement à la vapeur et l'osmose inverse sont efficaces, mais les deux procédés exigent l'achat de matériel coûteux et un entretien fréquent.

1.3. Apports par les aliments crus

La plupart des aliments contiennent naturellement moins de 0,5mg/100g d'aluminium (tableaux 10 à 15).

Les aliments les plus riches en aluminium sont les coquillages et certains aliments d'origine végétale comme le basilic, les épinards, les lentilles et surtout le thé qui accumule ce métal au niveau de ses feuilles et la levure alimentaire (Scott, 2003). Certaines épices et fines herbes, ont de hautes teneurs en aluminium (EAA, 2001). En revanche, les viandes n'en contiennent que très peu.

La teneur en Al dans différents types d'aliments (Rao & Rao, 1993) est présentée dans les tableaux 10 à 15.

Légumes	Teneur en Aluminium en mg/100g
Pommes de terre	0,09± 0,01
Concombre	0,09±0,009
Chou	0,02±0,008
Haricots	0,09±0,012
Chou-fleur	0,08±0,018
Petits pois	0,19±0,009

Tableau 10 : Teneur en Al de différents types de légumes (Rao & Rao, 1993)

Epices et herbes	Teneur en Aluminium en mg/100g
Cannelle	0,06 ± 0,01
Clou de girofle	0,02 ± 0,005
Coriandre	0,04 ± 0,008
Ail	0,04 ± 0,006
Cardamome	0,04 ± 0,01
Moutarde	0,02 ± 0,009
Poivre	0,081 ± 0,02
Safran des indes	0,060 ± 0,01
Graine de sésame	0,010 ± 0,009

Tableau 11 : Teneur en Al de différents types d'épices et d'herbes (Rao & Rao, 1993)

Fruits	Teneur en aluminium en mg/100g
Orange	0,04 ± 0,002
Raisin	0,05 ± 0,008
Pomme	0,08 ± 0,006
Mangue	0,03 ± 0,008

Tableau 12 : Teneur en Al dans différents types de fruits (Rao & Rao, 1993)

Jus de fruit emballé	Teneur en aluminium en mg/100ml
Pomme	0,13 ± 0,06
Orange	0,095 ± 0,02
Mangue	0,08 ± 0,01

Tableau 13 : Teneur en Al dans différents types de jus de fruits emballés (Rao & Rao, 1993)

Boissons	Teneur en aluminium en mg/100ml
Cacao	0,03 ± 0,009
Thé	25,0 ± 2,2
Café	0,08 ± 0,01
Eau potable	1,5 ± 0,42

Tableau 14 : Teneur en Al dans différents types de boissons (Rao & Rao, 1993)

Produits animaux	Teneur en aluminium en mg/100g
Lait	0,02 ± 0,008
Fromage	0,2 ± 0,08
Œufs	0,085 ± 0,009

Tableau 15 : Teneur en Al dans différents types de produits animaux (Rao & Rao, 1993)

La teneur en aluminium dans différents types de produits pour bébé étaient de 0,01±0,008 mg/100g et il a été retrouvé en teneur de 0,03±0,009 mg/100g en aluminium dans le riz (Rao & Rao, 1993).

1.4. Apports par les additifs alimentaires (utilisés dans les aliments industriels)

L'alimentation industrielle par le biais de ses additifs (colorants, anti-coagulants, raffermissant ou encore levants), rend l'aluminium omniprésent à des doses anti-physiologiques dans la plupart des aliments (Pennington & Schoen, 1995 ; Pennington, 1987 ; Fimreite *et al.*, 1997).

Ainsi, les produits emballés comme :

- desserts et boissons
- fruits confits
- produits laitiers
- lait maternisé industriel
- préparations à base de blanc d'œuf
- grains et produits céréaliers
- sel blanc de table
- farine
- fromages fondus

contiennent des additifs à base d'aluminium (silicate d'aluminium, agents de blanchiment, émulsifiant) (Pennington & Schoen, 1995 ; Pennington, 1987 ; Fimreite *et al.*, 1997).

Ces additifs sont tous homologués par les autorités concernées (EAA, 2001 ; Graves *et al.* , 1990). Parmi les plus courants à base d'aluminium figurent des **Colorants** :

- E173 sels d'aluminium donnant une coloration bleutée à l'eau.

Ou encore des **Anti-Coagulants** :

- E520, E521, E522, E523: famille des sulfates d'aluminium utilisés dans les blancs d'œufs des préparations culinaires, fruits et légumes confits.
- E541 (générosités),
- E554, E555, E556, E559 : Phosphates et Silicates d'Aluminium utilisés dans les denrées séchées en poudre : potage, purée, le sel raffiné et les fromages industriels, les laits en poudre, ceci bien que connus pour passer la barrière placentaire.

La consommation de ces produits industriels en grande quantité pourrait induire une augmentation du taux d'aluminium dans le sang (Pennington & Schoen, 1995 ; Pennington, 1987 ; Fimreite *et al.* , 1997 ; Jansson, 2001)

Une étude américaine a montré que les apports d'aluminium par ces additifs très largement consommés représentaient une grande part des apports quotidiens (EAA, 2001).

1.5. Apports par les ustensiles et les emballages

Il existe une contamination des aliments par contact (Rajwanshi, 1997 ; Semwal *et al.* 2006 ; Karbouj, 2007), c'est à dire que l'aluminium peut également s'introduire dans la nourriture à partir des casseroles, des ustensiles de cuisine et des emballages (rouleaux ménagers de papier d'aluminium pour protéger les aliments mis au réfrigérateur ou des barquettes du même métal pour des plats destinés à être mis au four).

Les apports à partir des aliments cuits dans des casseroles en aluminium, ou à partir des feuilles d'aluminium ou des boîtes boissons, est presque négligeable normalement, de l'ordre de 0,1 mg/jour (EAA, 2001). La seule exception concerne des aliments très acides ou très salés s'ils sont cuisinés pendant de très longues périodes dans des ustensiles en aluminium non revêtus.

1.5.1. Apports par les conditionnements utilisés pour la conservation des aliments industriels (canettes, emballages)

En 1994, 177 milliards de boîtes-boisson (canettes) ont été consommées dans le monde. Sur ce total, 155 milliards étaient en aluminium soit 88% (Intexa Ind, 1997).

En 2004, 37 milliards en Europe de boîtes-boisson (canettes) ont été consommées dont 24 milliards étaient en aluminium.

Vingt quatre milliards de boîtes-boisson, sont fabriquées chaque année en Europe, elles présentent de sérieux risques de santé publique dans la mesure où l'aluminium qui les compose peut provoquer à la fois des carences en autres minéraux et des intoxications aluminiques. L'aluminium a en effet la capacité d'empêcher à très fortes doses l'assimilation d'éléments essentiels, et ainsi de perturber la bonne utilisation de plusieurs minéraux comme le calcium, le zinc ou le cuivre (Couzy & Mareschi , 1988).

Si les canettes sont sur la sellette, les boites de conserves non ou mal vernies présentent les mêmes risques, des piqûres de corrosion peuvent apparaître au bout d'un certain temps et provoquer une migration des ions aluminium, surtout en présence d'un aliment ou d'un liquide acide (Duggan *et al.*, 1992; Couzy & Mareschi , 1988).

La concentration en aluminium de bières emballées dans des boîtes en aluminium et des bouteilles en verre a été mesurée à la fin de la durée de conservation de la bière (12 mois), par spectrophotométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman (ZGFAAS). Les résultats prouvent que, dans tous les cas, une marque de bière emballée dans un bidon en aluminium a un taux plus élevé d'aluminium que la même marque mise dans une bouteille en verre. Ces résultats indiquent que de l'aluminium migre dans la bière vraisemblablement par une légère et lente dissolution à partir de la paroi du bidon, en raison de quelques défauts dans la couche protectrice de laque. La prise quotidienne évaluée d'aluminium (0,256 mg) par la consommation de cette bière reste négligeable par rapport aux apports quotidiens (cf paragraphe 1.3.1.6) d'aluminium (Seruga *et al.*, 1996 ; Seruga *et al.*, 1997).

Une autre étude réalisée en 1998, a montré que les taux en aluminium mesurés dans certains vins espagnols étaient anormalement élevés et que cette contamination était due aux contenants et à l'emballage de ces vins.

Quand on recouvre tout simplement d'aluminium des salades ou des aliments assaisonnées au vinaigre ou au citron et que celles-ci sont conservées pendant un long moment, en particulier en milieu chaud et humide, les feuilles d'aluminium enveloppant les aliments ont tendance à

se dégrader et donc à libérer des oxydes d'alumine (Rao & Rao, 1993 ; Rao & Radhakrishnamurty, 1990 ; López *et al.*, 2002).

1.5.2. Apports lors de la cuisson

Dans de nombreuses cuisines notamment industrielles, et collectives, l'aluminium est omniprésent. Les casseroles, les fait-tout, les plaques pour le four utilisées pour la cuisson sont en aluminium. La libération de l'aluminium à partir de ces ustensiles ne constitue pas en général une source d'apport important sauf dans le cas d'aliments acides cuits pendant longtemps. La quantité libérée est fonction de la fréquence d'utilisation de ces ustensiles, du mode de cuisson et surtout de la nature des aliments. Quand on cuisine quotidiennement dans des casseroles en aluminium ou en téflon (le matériel en téflon éraflé peut faire ressortir l'aluminium), de faibles quantités d'aluminium sont relargués dans les aliments. Cependant, ces faibles quantités peuvent avoir à long terme un impact en santé publique. Ainsi, une étude américaine menée sur 416 personnes de plus de 65 ans, a mis en évidence le lien entre cette habitude et une déminéralisation des os (probabilité de fractures de la hanche ou du col du fémur augmentée de 100%) (News Scientits, 1993).

Cette migration d'aluminium dans les aliments peut également s'observer

- Quand on utilise l'aluminium pour cuire des aliments à grand feu ou exigeant d'être longuement mitonnés (Duggan *et al.*, 1992 ; Couzy *et al.*, 1988).
- Quand on cuit régulièrement des aliments fortement acides tels que tomates, rhubarbe, choux, citron. Ainsi, après cuisson, 100 g de rhubarbe et d'abricots peuvent en contenir respectivement 4 mg et plus de 7 mg. Après avoir été cuits et conservés pendant toute une nuit dans un récipient en aluminium, 100 g de tomates peuvent renfermer 6,5 mg d'aluminium (Duggan *et al.*, 1992 ; Couzy *et al.*, 1988).

Quant aux cuissons en papillotes (papier aluminium ménager), l'aliment est environné de particules d'alumine qui vont se mêler à la préparation culinaire.

« La cuisson du poisson en papillote avec adjonction de citron libère, sous l'effet conjugué de la chaleur et de l'acide citrique, une grande quantité de citrate d'aluminium particulièrement soluble dans l'organisme » a été rapporté par Daniel Burnel du laboratoire de chimie de la faculté de médecine de Nancy, et ce mode de cuisson est fortement déconseillé.

1.6. Apports quotidiens

Les apports journaliers d'aluminium par l'alimentation varient selon les études, en relation avec les concentrations présentes dans l'environnement, l'eau de boisson, les aliments et leur préparation.

L'essentiel de l'aluminium consommé provient d'aliments et de boissons autres que l'eau pure, notamment, les aliments transformés, les produits de boulangerie (l'aluminium est utilisé pour stabiliser la levure chimique et la farine), et les boissons fermentées (Harasick, 1995 ; Scott, 2003). La répartition des apports quotidiens d'aluminium en fonction des sources (Buclez, 1997) est représentée sur la figure 8.

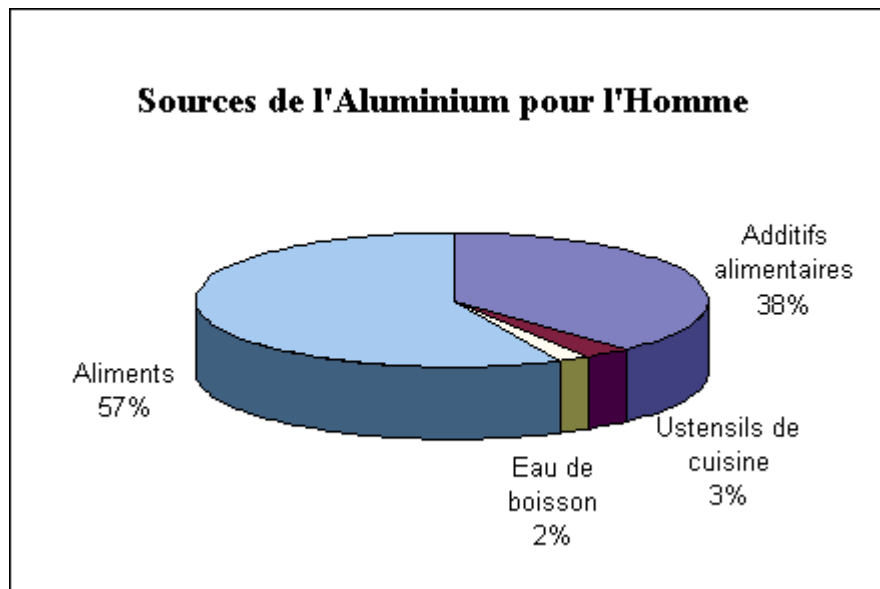


Figure 8 : Sources de l'aluminium pour l'homme

La principale source aluminium ingéré par l'homme correspond aux aliments (57%). Trente huit pour cent de l'aluminium ingéré est apporté par les additifs alimentaires tels que colorants, les raffermissants, les levants et autres adjuvants, à base de sel d'aluminium soluble, que contiennent par exemple les fruits confits, les préparations à base de blanc d'oeuf, la saumure, le vinaigre, les cornichons ou certains fromages (Arruda, 1994). Certains laits pour nouveau-nés renferment de l'aluminium et peuvent représenter une source de contamination pour les enfants (Arruda, 1994; Fernandez-Lorenzo *et al.*, 1999). Cette estimation ne prend pas en compte les comportements à risques, tels que la surconsommation d'aliments enfermés dans des emballages en aluminium.

Dans l'alimentation normale, l'apport journalier d'aluminium est estimé de 2 à 14 mg, selon le type d'alimentation et l'âge (tableau 16). Des apports de 2 à 6 mg/jour sont usuellement observés chez les enfants et atteignent de 6 à 14 mg/jour pour des adolescents et des adultes. Les sources principales à ces apports d'aluminium sont les grains et leurs dérivés, les produits laitiers, les desserts et les boissons. La consommation d'autres aliments contenant des niveaux élevés d'aluminium (par exemple les épices, les herbes, et les concombres marinés) peut également considérablement augmenter les apports d'aluminium (ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1985 ; Havas and Jaworski, 1986 ; Sorenson *et al.*, 1974 ; Greger, 1985 ; Greger *et al.*, 1985).

En Italie (Gramiccioni *et al.*, 1996), les données sur les apports en aluminium par la nourriture sont rares bien que des récipients d'aluminium soient largement répandus pour faire cuire, pour congeler ou pour envelopper des aliments. Des échantillons de régimes de 24 h, permettant de mesurer de façon globale les apports alimentaires et consécutifs à la préparation culinaires, ont été rassemblés, homogénéisés, lyophilisés et la quantité de l'aluminium a été déterminée par spectrométrie d'absorption atomique. Les concentrations en aluminium se sont échelonnées de 0,10 à 0,21 mg/100g de nourriture, ce qui correspond à un apport d'aluminium compris entre 2,5 et 6,3 mg/jour.

L'aluminium (Al), représente un apport quotidien en France de 6 à 16 mg par l'alimentation, et moins de 0,4 mg par l'eau pour 75% de la population (Gourier-Fréry *et al.* 2003).

Le Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives « JECFA » (WHO, 1989) ont établi le PTWI "the Provisional Tolerable Weekly Intake" de 7mg/kg de poids corporel qui est l'équivalent de 60mg/jour pour un adulte).

Pays	Méthode du prélèvement ^a	Prise d'évaluation d'aluminium (mg/jour)	Référence
Australie	MB	2,4 (masculine) 1,9 (féminine)	NFA (1993)
Canada	MB	0,08-0,69 ^b (enfants)	Dabeka & Mckenzie (1990)
Finlande	TD	6,7	Varo & koivistoinen (1980)
Allemagne	MB	11,0 (masculine)	Treptow & Askar (1987)
	MB	8,0 (féminine)	
	DD	0,78 (5-8 ans)	Wilhelm <i>et al.</i> (1995)
Japon	TD	4,5	Teraoka <i>et al.</i> (1981)
Hollandes	DD	3,1 (moyen masculine et féminine)	Ellen <i>et al.</i> (1990)
Suède	DD	13,0 (féminine)	Jorhem & Haegglund (1992)
Suisse	DD	4,4	Knutti & Zimmerli (1985)
UK	TD	0,3-0,05 (4 mois, enfant en bas âge) ^c	UK MAFF (1993)
		0,27-0,53 (4 mois, enfant en bas âge) ^d	
	TD	3,9	
USA	TD	0,7 (6-11 mois enfant)	Pennington & Schoen (1995)
		6,5 (6 ans)	
		11,5 (14-16 ans masculine)	
		7,1 (adulte féminine)	
		8,2 (adulte masculine)	

^a MB = Panier de la ménagère ; TD = Calcul à partir de l'alimentation ; DD = Duplicate diet study

^c enfants en bas âge allaités par des laits maternisés à base de lait de la vache.

^d enfants en bas âge allaités par des laits à base de soja.

Tableau 16 : Quantité moyenne d'aluminium ingérée par jour estimée dans plusieurs pays

III.2. ABSORPTION DE L'ALUMINIUM

En fait, ce n'est pas la quantité d'aluminium contenue dans ce que nous consommons qui est importante, mais celle qui est susceptible d'être absorbée par l'organisme (Biego *et al.*, 1998).

L'aluminium peut pénétrer dans l'organisme par voie pulmonaire, par voie digestive, ou encore par voie cutanée (L'Écuyer, 2002).

PAR VOIE CUTANEE

La peau est un vecteur de pénétration moins important car elle est protégée par une barrière, la couche cornée. Certains toxiques peuvent néanmoins emprunter cette voie, surtout s'ils sont solubles dans les graisses (liposolubles) dont l'épiderme et le derme sont riches. Les acides, les bases augmentent l'absorption dermique en provoquant des lésions de la couche cornée de l'épiderme (Anane *et al.*, 1995).

Ainsi, l'application cutanée du chlorure d'aluminium aqueux (0,025 - 0,1 µg/cm²) aux souris suisses rasées a augmenté les concentrations en aluminium de l'urine, du sérum, et du cerveau (Anane *et al.*, 1995 ; Gardner *et al.*, 2000). Cette application du chlorure d'aluminium aux souris suisses enceintes a eu comme conséquence des concentrations élevées en aluminium dans le sérum, les organes fœtaux, et dans le fluide amniotique (Anane *et al.*, 1997; Gardner *et al.*, 2000). Il y a donc eu passage de l'aluminium à travers la barrière placentaire.

PAR VOIE PULMONAIRE

Chez l'adulte, les poumons offrent en moyenne 8000 cm² de surface d'échange entre l'environnement aérien et le corps. Les alvéoles pulmonaires constituent le principal site

d'absorption des voies respiratoires, en particulier pour les gaz et les vapeurs de liquides volatils. L'absorption est d'autant plus rapide que le gaz est soluble dans le sang. Les particules atmosphériques sont absorbées en fonction de leur dimension. Les plus grosses sont rapidement éliminées alors que les plus petites sont aspirées et absorbées dans les voies lymphatiques ou le sang. 75 % des particules inhalées sont absorbées, dont 50 % se déposent dans les zones supérieures et 25 % dans les zones profondes des voies respiratoires. Une récente étude a mis en évidence l'augmentation de l'aluminium urinaire chez les utilisateurs d'héroïne illicite (Exley *et al.*, 2007a).

Seules les plus fines particules d'aluminosilicates que nous respirons sont inhalées et captées par les macrophages des alvéoles pulmonaires. La majeure partie de ces particules est piégée dans le tissu pulmonaire, évitant ainsi le transfert systémique de cet élément. Le poumon est un des organes qui a la plus grande capacité à concentrer l'aluminium. Dans les conditions physiologiques normales, les taux d'aluminium pulmonaire sont beaucoup plus élevés que dans les autres tissus et augmentent avec l'âge (Alfrey, 1991). Cependant, lorsque dans l'air inhalé les taux d'aluminium sont extrêmement élevés, une partie de ces particules d'aluminosilicate peut être dissoutes par les lysosomes macrophagiques, libérant ainsi l'aluminium qui diffuse par voie sanguine dans l'organisme.

PAR VOIE DIGESTIVE

L'aluminium pénètre dans le tube digestif isolément (poussière) ou avec l'eau et les aliments. L'absorption de l'aluminium par l'appareil gastro-intestinal constitue l'itinéraire principal de l'entrée pour ce métal dans le corps. L'appareil gastro-intestinal est normalement une barrière relativement imperméable à l'aluminium avec, par conséquent, un taux partiel très bas d'absorption chez les sujets humains normaux qui varie habituellement de 0,01 % à 1 %, et peut augmenter jusqu'à 2% lorsqu'elle est activée par un pH acide. L'Aluminium absorbée par l'appareil gastro-intestinal est rapidement excrétée par le rein dans l'urine (Gräske *et al.*, 2000).

L'aluminium est absorbé passivement par l'appareil gastro-intestinal. Si 2 à 3 mg d'aluminium sont ingérés par jour, seulement 5 à 10 µg traversent la barrière digestive par un phénomène d'absorption passive.

Plusieurs facteurs sont susceptibles d'influencer l'absorption digestive et la rétention tissulaire de ce métal. Ce sont le pH (Alfrey, 1991 ; Glynn *et al.*, 1999 ; Glynn *et al.*, 2001), les taux d'aluminium ingérés (Whitehead, 1997), la solubilité de la forme chimique sous laquelle l'aluminium est ingéré (Froment, 1989a, Dlugaszek, 2000, Testolin 1996), l'intégrité de la barrière intestinale et de la fonction rénale (Drüeke, 2002 ; Alfrey, 1991 ; Jouhanneau *et al.*, 1997; Kaehny *et al.*, 1977).

Par rapport au fait que plus le pH est acide plus la solubilité de l'aluminium est grande, le lieu d'absorption serait essentiellement situé au niveau de l'estomac et du duodénum proximal (Glynn *et al.*, 1999 ; Glynn *et al.*, 2001).

Il a été montré que lorsqu'on ingère des quantités d'aluminium de l'ordre du gramme, l'absorption intestinale est augmentée de 20 à 50 fois par rapport à la normale et le taux d'aluminium qui traverse la barrière intestinale atteint alors 500 µg (Kaehny *et al.*, 1977 ; Gorsky *et al.*, 1979 ; Greger, 1983 ; Gräske *et al.*, 2000).

En fonction de la nature des ligands qui complexent l'aluminium la solubilité gastrique de ce métal sera différente et son absorption plus ou moins importante (Deng *et al.*, 2000 ; Glynn *et al.*, 1999 ; Glynn *et al.*, 2001). Certains composants de l'alimentation, comme l'acide

lactique, l'acide ascorbique et l'acide citrique augmentent l'absorption intestinale de l'aluminium. Le lactate d'aluminium est beaucoup plus soluble et plus facilement absorbé que l'hydroxyde d'aluminium (Alfrey, 1991). Le complexe qui semble avoir la plus grande influence sur l'absorption intestinale de l'aluminium et l'augmentation de son taux sanguin est le citrate d'aluminium (Nolan *et al.*, 1994 ; Froment *et al.* 1989a ; Froment *et al.* 1989b ; Molitoris *et al.* 1989, Slanina *et al.* 1986 ; Glynn *et al.*, 2001). Ce dernier forme des complexes de faible poids moléculaire au niveau luminal qui sont absorbés et facile à transporter (Martin, 1986). Le citrate peut également, lié au calcium en augmentant la perméabilité de la muqueuse, augmenter l'absorption de l'aluminium par la voie paracellulaire (whitehead, 1997, Nolan *et al.*, 1994).

Les fluorures forment aussi des complexes solubles avec l'aluminium (Martin, 1991 ; Yokel, 1994).

D'autres facteurs peuvent également favoriser l'absorption de l'aluminium. Expérimentalement l'administration d'hormone parathyroïde ou de vitamine D à des rats supplémentés en aluminium, stimule l'absorption intestinale de ce métal et entraîne une augmentation de sa concentration dans le sang (Mayor *et al.*, 1980 ; Abreo, *et al.*, 1988 ; Dunstan *et al.*, 1985 ; Mayor, 1977). Un déficit cellulaire en fer favoriserait aussi l'absorption de l'aluminium. Différentes études ont en effet mis en évidence que l'absorption de l'aluminium était considérablement augmentée chez des rats déplétés en fer et que la captation de ce métal par des cellules de la muqueuse intestinale en culture était également beaucoup plus importante lorsque ces cellules étaient déficitaires en fer (Cannata *et al.* 1991 ; Alvarez-Hernandez *et al.* 1994). Inversement, l'administration concomitante de fer et d'aluminium diminue l'absorption intestinale du fer (Fernandez-Menendez, 1991). De même, l'administration d'aluminium à des rats carencés en calcium aggrave la carence calcique (Boudey *et al.* 1997, Konishi 1996).

III.3. TRANSPORT DE L'ALUMINIUM

La concentration physiologique d'aluminium plasmatique est très faible puisqu'elle est, chez les sujets normaux, de l'ordre de $2,4\mu\text{g.L}^{-1}$ (Alfrey, 1991).

Quatre vingt pour cent de l'aluminium est fixé à des molécules de haut poids moléculaire telles que les protéines et notamment, la transferrine qui représente la protéine majeure de transport de l'aluminium. L'albumine pourrait également être impliquée dans le transport de l'aluminium plasmatique mais d'une façon beaucoup plus secondaire et beaucoup moins spécifique que la transferrine. Seulement 20% de l'aluminium sanguin est ultrafiltrable (Zatta, *et al.*, 1991 ; Martin, 1991 ; Alfrey, 1991 ; Savazzi, 1991 ; Del Olmo, 2003).

Selon de nombreuses expérimentations le citrate, dont la concentration plasmatique est à peu près de 0,1 M, serait une des molécules principales de transport de l'aluminium dans l'organisme (Öhman & Martin, 1994).

III.4. REPARTITION DANS L'ORGANISME

La quantité d'aluminium contenue dans l'organisme est de l'ordre de 30 à 50 mg (Alfrey, 1991 ; Klein, 1990).

Les concentrations en aluminium contenu dans les différents liquides biologiques et dans les différents tissus sont présentées dans le tableau 17.

Milieus biologiques	Valeurs ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
Plasma	$2,4 \pm 0,4$
LCR(liquide céphalo rachidien)	$6,8 \pm 4,5$
Bile	$3,0 \pm 1,0$
Urine	$7,1 \pm 1,0$
Tissus biologiques	Valeurs (mg/ μg tissu sec)
Cerveau	$2,2 \pm 1,3$
Cœur	$1,0 \pm 0,8$
Muscle	$1,2 \pm 1,2$
Foie	$4,1 \pm 1,7$
Rate	$2,6 \pm 2,1$
Poumon	$43,0 \pm 44,0$

Tableau 17 : Aluminium dans les liquides et les tissus biologiques (Alfrey, 1991)

Dans les conditions physiologiques normales ce métal est réparti de façon homogène dans les tissus sauf au niveau du poumon où sa concentration est pratiquement dix fois supérieure aux autres tissus. De plus, au niveau du cerveau, les concentrations en aluminium augmentent avec l'âge (Burnet, 1983).

Expérimentalement, il a été montré que, injecté dans l'organisme animal sous forme soluble, l'aluminium va pouvoir pénétrer dans la plupart des cellules et se concentrer préférentiellement dans certains organes dont le rein, le foie, le cerveau, les glandes parathyroïdes et la moelle osseuse (Galle, 1986 ; Boyce *et al.*, 1982 ; Gupta, 2005). A l'intérieur de ces organes, il n'est pas distribué de manière uniforme et se concentre en

quelques heures au sein des lysosomes contenus dans le cytoplasme des cellules. Dans ces organites, l'aluminium est insolubilisé sous forme de phosphate d'aluminium.

Le fait que l'aluminium se concentre sélectivement dans les lysosomes permet de comprendre pourquoi ce métal s'accumule préférentiellement dans certains organes et dans certaines cellules. Les cellules tubulaires proximales du rein, contenant un très grand nombre de lysosomes à haute activité en phosphatases acides, concentrent très fortement l'aluminium. Au niveau rénal, ce phénomène est en plus facilité par le fait que ces cellules sont traversées en permanence par un flux important de liquide facilitant ainsi les échanges.

Ce processus de concentration de l'aluminium est donc un phénomène d'une grande efficacité puisqu'il permet d'extraire l'aluminium du milieu liquide dans lequel baigne les cellules, et où il se trouve à une faible concentration, pour le concentrer au niveau des lysosomes. Le facteur de concentration est énorme ($\times 100\ 000$) : la cellule se comporte, vis à vis de ce métal, comme une véritable usine chimique miniature remarquablement sélective et efficace (Galle, 1986).

De plus, ce phénomène est également très favorable puisqu'il permet une rapide soustraction de l'aluminium à partir des liquides biologiques dans lesquels il est présent sous forme soluble et donc potentiellement toxique, pour le précipiter localement sous une forme insoluble non toxique.

Cependant, ce mécanisme de métabolisation de l'aluminium peut également, dans le cas d'une intoxication lente et prolongée s'avérer défavorable. En effet, lorsqu'il se produit dans des cellules qui, contrairement aux cellules rénales, ont une situation anatomique qui ne leur permet pas l'excrétion de l'aluminium, ce métal peut alors s'accumuler progressivement jusqu'à former de volumineux dépôts incompatibles avec le fonctionnement cellulaire, voire la survie de certaines cellules. Lorsqu'en plus de ne pouvoir excréter, les cellules concernées ne se renouvellent pas ou très peu, ce qui est le cas des cellules cardiaques et cérébrales, il peut s'en suivre des nécroses au niveau de l'organe correspondant (Van de Vyver *et al.*, 1990).

On comprend donc que dans le cas d'apport massif d'aluminium, la toxicité de ce métal se manifeste en priorité dans certains organes et en particulier au niveau cérébral.

III.5. ELIMINATION DE L'ALUMINIUM

L'élimination de l'aluminium présent dans l'organisme est essentiellement rénale (Grosso *et al.*, 1998 ; Yokel & McNamara, 1989 ; Kaehny *et al.* 1977).

Cependant, la capacité rénale à excréter ce métal est limitée et, dans le cas où de fortes doses d'aluminium sont administrées par voie parentérale, elle sera dépassée et l'aluminium sera alors retenu dans l'organisme (Klein *et al.*, 1982 ; Alfrey, 1991).

Des normes de $25\ \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ont été proposées comme seuil maximum de concentration d'aluminium acceptable dans les solutés injectables par la FDA (Klein *et al.*, 1991). Ces doses ont été affinées pour aboutir à trois niveaux de concentrations proposées en 1995 pour les solutés administrés par voie parentérale. La dose maximale tolérable sans effet sur l'organisme a été définie à $2\ \mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$; des doses comprises entre 15 et $30\ \mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$ entraînent une surcharge tissulaire sans signes cliniques et la dose toxique a été définie à $60\ \mu\text{g}/\text{kg}/\text{j}$ (Klein, 1995).

Cependant, l'aluminium sanguin étant principalement lié à la transferrine, qui ne peut être filtrée, la clairance de ce métal est donc basse. Elle est en effet, approximativement de l'ordre de 5 à 10% de la filtration glomérulaire.

La quantité de l'aluminium qui est filtré par le glomérule est probablement complexée à du citrate ce qui explique la faible excrétion partielle de cet élément.

Puis, il est ensuite réabsorbé avec l'eau et les électrolytes, par les cellules du tube contourné proximal. Dans ces cellules, qui contiennent un grand nombre de lysosomes à forte activité phosphatasique acide, l'aluminium va être concentré au sein de ces lysosomes où il s'accumule et précipite sous une forme insoluble de phosphate d'aluminium. Lorsque les lysosomes ont insolubilisé cet élément, ils sont ensuite déversés dans la lumière du néphron libérant les précipités d'aluminium qui peuvent alors s'éliminer avec le flux urinaire sous forme de particules submicroscopiques d'environ 5 nanomètres (nm) de diamètre (Galle, 1982).

Ce mécanisme de concentration locale intracellulaire et de précipitation, sélective à l'intérieur des lysosomes est lié simplement à la présence d'enzymes spécifiques, les phosphatases acides, et se produit sans qu'intervienne un quelconque mécanisme de transfert actif transmembranaire.

L'élimination urinaire est de 5 à 20 µg/jour.

La bile peut également, dans certaines conditions de surcharge aluminique, participer mais beaucoup plus modestement (moins de 1%) à l'élimination de l'aluminium. Il a en effet été mis en évidence que lors de l'administration orale de gels d'aluminium, la concentration biliaire de cet élément augmentait (Kovalchik *et al.*, 1978, Van de vyver *et al.*, 1990).

IV. TOXICITE DE L'ALUMINIUM

IV.1. SOURCES D'EXPOSITION

Puisque l'aluminium est omniprésent dans l'environnement et est utilisé dans divers produits et procédés, il est inévitable que la population y soit exposée quotidiennement.

- Les médicaments comme par exemple les antiacides, les antisudorifiques, les poudres et pâtes, l'aspirine, les antidiarrhéiques.
- Les cosmétiques, notamment le rouge à lèvres.
- Les sources liées à l'activité industrielle telles que la fonderie de minerais, l'usinage de matériaux en aluminium (L'Écuyer, 2002 ; Lanthony, 1960 ; Grinberg, 2003 ; Scott, 2003 ; Gonzalez *et al.*, 1998).

1.1. Sources Industrielles

L'aluminium est un métal qui est très largement utilisé dans le domaine de l'industrie. Il a progressivement remplacé les autres métaux, et en particulier le fer, dans la fabrication de la majeure partie des objets qui nous entourent.

C'est par milliers que se dénombrent les utilisations industrielles actuelles de ce métal. Il est employé, entre autre, pour la fabrication des peintures, de l'encre d'imprimerie, comme mordant dans l'industrie textile, dans l'industrie du cuir et de la céramique, dans la fabrication de matériaux de construction, de véhicules, bateaux et en aéronautique, dans la fabrication des feuilles d'emballage, des ustensiles de cuisine, des déodorants et dans l'industrie alimentaire.

L'inhalation, en particulier dans certains milieux industriels, est considérée comme une des principales sources d'imprégnation aluminique (Harasick, 1995).

Bien que le plus souvent il soit usiné et manipulé sous forme de particules d'aluminosilicates insolubles, c'est à dire non absorbables, sa très large utilisation dans l'industrie augmente ainsi sa dispersion dans l'environnement et sa probabilité d'absorption par l'homme. Les concentrations d'aluminium que nous consommons et que nous respirons sont donc très variables et vont dépendre de la proximité des usines manipulant l'aluminium ainsi que de la quantité et la qualité des rejets industriels et bien sûr pourront être élevés chez les personnes travaillant dans une industrie utilisant de l'aluminium ou un de ses dérivés.

Les récentes recherches de terrain dans le domaine de la surveillance biologique en milieu industriel, réalisées par l'INRS, ont mis en évidence des particularités cinétiques de l'élimination urinaire chez des travailleurs exposés à l'aluminium sous différentes formes (Pierre *et al*, 1995 ; Pierre, 2001 ; Pilliere, 2002). L'étude de la cinétique d'élimination urinaire de l'aluminium chez des salariés dans les différentes situations d'exposition a permis de caractériser, premièrement, des niveaux et une cinétique d'excrétion urinaire fonction de la nature physico-chimique du composé d'aluminium présent et deuxièmement, des cycles quotidiens de variation des concentrations dépendant des périodes d'exposition (Pierre *et al*, 1995 ; Pierre, 2001; Pilliere, 2002 ; Gonzalez *et al.*, 1998). Ces résultats montrent qu'en plus du choix d'une valeur seuil, la surveillance biologique doit également tenir compte du moment de recueil.

Les risques des travailleurs exposés à l'aluminium sont des maladies neurologiques, pulmonaires, pouvant entraîner la mort en cas d'inhalation de la poudre d'aluminium pendant plusieurs années (McLaughlin, 1962).

1.2. Sources médicamenteuses et cosmétiques

L'aluminium connaît aussi des usages médicaux et paramédicaux puisque l'hydroxyde d'aluminium et le phosphate d'aluminium colloïdal sont employés dans les préparations anti-acides et anti-diarrhéiques. Des sels d'aluminium sont également ajoutés aux dentifrices fluorées afin d'améliorer les propriétés de polissage. On l'utilise en poudre ou en feuilles pour la thérapeutique des brûlures ou des plaies à cause de ses propriétés cicatrisantes (Lione, 1985 ; Alfrey, 1976 ; Alfrey, 1978 ; Grinberg, 2003 ; Lanthony, 1960).

➤ Médicaments :

Les anti-acides, employés pour soulager les brûlures d'estomac contiennent des sels d'aluminium qui neutralisent l'hyperacidité gastrique et les formes tamponnées d'aspirine représentent les sources médicales majeures d'ingestion d'aluminium (Lione, 1985) puisqu'il a été montré, dans le cas de patients arthritiques, que la consommation régulière d'anti-acides et d'aspirine correspondait à un apport journalier respectivement de 4000 mg et de 500 mg d'aluminium. Cependant, hormis dans certaines conditions particulières, l'aluminium apporté par ces formes pharmaceutiques est faiblement absorbé puis rapidement éliminé. Cependant, depuis 1986, il est fortement recommandé par le milieu médical d'éviter l'ingestion concomitante de produits à base d'aluminium avec tout composé, médicament, aliment ou boisson contenant du citrate du fait de l'augmentation très significative de l'absorption de l'aluminium (Martin, 1986 ; Martin, 1990 ; Van de Vyver *et al*, 1990 ; Martin, 1991 ; Trombetti *et al.*, 2003).

Le problème réside en fait dans l'automédication de ces anti-acides.

Les adeptes de ces médicaments peuvent absorber quotidiennement des quantités d'aluminium de cinq à cent fois supérieures à celles que contient leur alimentation, ceci sans réduction des apports de citrate. En général, chez ces individus, cet usage se pratique sur de

longues périodes sans réel contrôle médical, puisque la majorité des pansements gastriques sont en vente libre. Le fait aggravant est que dans cette population, l'absorption dans l'organisme est favorisée par un pH gastrique acide et une muqueuse enflammée.

En 1986, une étude clinique consacrée aux antiacides a montré une corrélation entre l'usage de ces pansements gastriques et la présence d'aluminium à des niveaux élevés dans le cerveau (Holinger, 1986). En mai 1998, une revue américaine de pédiatrie relatait le décès, suite à une dégénérescence cérébrale, d'une fillette de neuf ans. Durant sa grossesse, sa mère avait consommé près de soixante-quinze comprimés d'antiacides par jour, soit environ 15 grammes d'hydroxyde d'aluminium! A neuf ans, le cerveau de l'enfant pesait 650 grammes, deux fois moins que la normale (Gilbert-Barnes, 1998). Ce fait troublant est à mettre en relation avec certaines études qui ont montré que, chez des souris gestantes, l'aluminium passe la barrière placentaire et s'accumule au niveau du fœtus (Golub, 1998).

➤ Cosmétiques :

Les antiperspirants, ces déodorants qui limitent la sudation, renferment pour la plupart environ 20 % de chlorure d'aluminium. Récemment, l'équipe du professeur Creppy, a découvert, en testant ce type de produit sur des souris, que l'aluminium absorbé par la peau pénètre très facilement dans l'organisme (Anane *et al.*, 1995). Cette application à très faible dose, quarante à soixante-quinze fois inférieure aux teneurs trouvées habituellement dans l'eau de boisson en France, provoque une augmentation de la concentration en aluminium dans les urines, le sang et le cerveau. Ce travail va à l'encontre des données antérieures (cf. Chapitre métabolisme) qui donne la barrière cutanée comme une voie de pénétration mineure.

Un danger réside également dans l'utilisation de déodorant en spray. En effet dans le cas d'inhalation accidentelle du contenu de ces produits, l'aluminium peut alors, dans ce cas, directement accéder au cerveau par la voie nasale (WHO, series 24).

Les produits personnels de soin sont les contributeurs potentiels à la charge du corps de l'aluminium et l'évidence récente a lié le cancer de sein avec les antiperspirants basés en aluminium (Darbre, 2005 ; Darbre, 2006 ; Exley *et al.*, 2007b).

En résumé, les plus forts apports en aluminium sont retrouvés chez les travailleurs de l'industrie de l'aluminium (2 à 20 fois plus que par l'alimentation), les patients dialysés (x 5 à 20), les patients traités par anti-acides au long cours (x 3 à 100). Malgré la présence d'aluminium dans de nombreux produits cosmétiques, la quantification de l'exposition cutanée à l'aluminium reste imprécise (Gourier-Fréry *et al.*, 2003).

IV.2. PHYSIOPATHOLOGIE DE LA TOXICITE DE L'ALUMINIUM

Comme indiqué dans le chapitre physico-chimique, les rayons du Fe^{3+} et de Al^{3+} étant très proches, l'aluminium est donc capable de se fixer au niveau des mêmes sites que Fe^{3+} . Bien qu'un peu plus large que l'aluminium (Al^{3+}), le magnésium (Mg^{2+}) présente une taille similaire à celle de Al^{3+} , l'aluminium sera donc également, dans les milieux biologiques, en compétition avec les ions Mg^{2+} . Cette compétition se fera principalement au niveau des groupements phosphates avec lesquels le Mg^{2+} est très souvent associé (Martin, 1991). Par contre, le rayon ionique effectif de Ca^{2+} est beaucoup plus grand que celui de Al^{3+} et c'est pour cette raison que l'aluminium sera plus compétitif avec Mg^{2+} qu'avec Ca^{2+} (Martin, 1991).

L'aluminium inhiberait plusieurs enzymes intervenant dans le cycle de Krebs (L'Écuyer, 2002). Par l'intermédiaire des phosphates, l'aluminium peut se fixer sur de nombreux substrats tels que les nucléosides mono, di ou triphosphates (ATP, ADP, AMP), et ainsi interférer avec de nombreux processus biologiques (Martin, 1986).

2.1. Action au niveau du système nerveux

Le système nerveux central (CNS) est particulièrement vulnérable aux effets toxiques de l'aluminium. Il a été démontré que le métal est capable de pénétrer la barrière hémato-méningée, probablement en détruisant des phospholipides de la membrane (Krishnan *et al.*, 1988 ; Zatta *et al.*, 1991). Quelques études ont également prouvé que l'aluminium était capable de se complexer avec les acides aminés tels que le L-glutamate pour former les complexes d'aluminium-glutamate permettant à l'aluminium de traverser les membranes et de pouvoir pénétrer dans le cerveau, (Yokel, 1994 ; Martin, 1986 ; Deloncle, 1990 ; Aikoh *et al.*, 2005). L'aluminium possède une action délétère sur les astrocytes, cellules nourricières du cerveau. Des études sur cultures de tissu ont montré que la communication intercellulaire entre astrocytes est entravée lorsque ces cellules sont exposées à l'aluminium (Theiss & Meller, 2002) et que les expositions plus de 15-18 jours ont réduit la viabilité des astrocytes de 50 % et que de fortes doses d'aluminium provoquaient la dégénérescence de ces astrocytes et, par conséquent, la mort du tissu nerveux qu'ils nourrissent (Suárez-Fernández *et al.*, 1999). De faibles doses d'aluminium peuvent aussi provoquer la mort des astrocytes, particulièrement lorsque cet aluminium est solubilisé dans le milieu nutritif avec la glycine (Aremu & Meshitsuka, 2005 ; 2006)

➤ Action au niveau des catécholamines

Dans les liquides biologiques où les taux de citrate, de transferrine et de nucléotides sont faibles, les catécholamines (DOPA, noradrénaline, épinéphrine) peuvent représenter d'importants ligands de l'aluminium. Le complexe norépinéphrine- Al^{3+} empêche, à pH neutre, l'O-méthylation enzymatique mais pas la N-méthylation par le catéchol O-méthyltransférase ce qui a pour conséquence de diminuer les concentrations de catécholamines dans le cerveau de rat, et perturbe les processus neurochimiques (Yokel, 1994 ; Martin, 1994 ; Martin, 1991 ; Kiss, *et al.* 1989).

➤ Action au niveau de l'ADN

Différentes études ont montré que l'aluminium se fixait sur l'ADN (Karilik, 1980; Wu *et al.*, 2005). A l'intérieur du noyau, 81 % de l'aluminium serait situé au niveau de hétérochromatine. (Crapper *et al.*, 1973 ; Crapper *et al.*, 1980 ; Wedrychowski *et al.*, 1986 ; Kosagi *et al.*, 1993).

Les conséquences de la pénétration de fortes concentrations d'aluminium dans le noyau cellulaire se traduisent par une diminution de la synthèse d'ADN et une altération du pool d'ARNm, par une inhibition de l'ARN polymérase A et B des neurones et une accumulation d'erreurs lors de la répllication de l'ADN (Kosagi *et al.*, 1993).

Or, la constante de stabilité de l'aluminium lié à l'ADN est beaucoup plus faible par rapport aux autres ligands de ce métal, ce qui veut dire que dans les conditions cellulaires, l'ADN ne peut donc pas, vis à vis de ce métal, entrer en compétition avec les autres ligands de l'aluminium.

La fixation de l'aluminium sur la chromatine nucléaire ne serait pas due à la coordination directe de l'aluminium à l'ADN mais à d'autres ligands situés sur l'ADN et contenant des phosphates comme, par exemple, des histones phosphorylés (Lukiw, 1992).

En effet, la très forte affinité de l'aluminium pour les groupements phosphates et la forte densité de ces groupements au niveau des acides nucléiques font que l'information génétique est particulièrement sensible aux effets génotoxiques de l'aluminium (Crapper *et al.*, 1980 ; Martin, 1986 ; Lukiw *et al.*, 1987)

L'affinité beaucoup plus grande de l'aluminium pour les neurones néocorticaux humains proviendrait du fait que ces neurones ont la particularité de posséder un très large volume nucléaire contenant des domaines très étendus de chromatine décondensée et par voie de conséquence une très forte densité de groupements phosphates (Lukiw, 1992).

L'aluminium augmenterait la fixation des histones linker H₁ et H^o₁ sur l'ADN par la formation de ponts entre les groupements phosphates de l'ADN et les acides aminés chargés électronégativement de ces histones, aboutissant ainsi à une chromatine anormalement condensée (Lukiw, 1992). L'inhibition de la dissociation des histones de l'ADN par l'aluminium empêcherait le prélude nécessaire à la transcription des gènes.

D'autres études ont confirmé que l'aluminium pouvait être à l'origine de malformations génétiques en montrant que des concentrations d'aluminium, de l'ordre de 10⁻⁹ Molaire (M), étaient capables de déenrouler irréversiblement les portions d'ADN impliquées dans les fonctions génétiques (Wedrychowski *et al.*, 1986).

De plus, la fixation de l'aluminium sur l'ADN modifierait la répartition des charges le long de la double hélice d'ADN. Il serait donc susceptible de diminuer l'affinité de fixation des protéines nucléaires sur leurs sites spécifiques au niveau de l'ADN et perturberait ainsi la transcription de l'ADN (Lukiw, 1992; Wu *et al.*, 2005).

Cette théorie est d'autant plus plausible qu'il a été démontré *in vitro*, que l'aluminium était effectivement capable de bloquer spécifiquement les sites d'initiation de la transcription de l'ADN neuronal et qu'il affectait l'expression du gène de l'actine qui est la protéine majeure du cytosquelette cellulaire (Crapper *et al.*, 1988 ; Muma *et al.*, 1988).

Au cours de la maladie d'Alzheimer, des altérations de la transcription de certaines séquences d'ADN ont été mises en évidence. Il a en effet été démontré qu'au cours de cette maladie, l'expression du gène neuronal HNF-LI, codant pour la chaîne légère des neurofilaments humains spécifiques des neurones, était très diminuée avec comme conséquence une très forte diminution de cette chaîne neurofilamenteuse dans le cortex temporal des malades (Clark *et al.*, 1989).

Ces différents travaux ont donc mis en évidence qu'en fonction de sa concentration, l'aluminium entraînait des effets différents sur l'ADN mais qu'ils se traduisaient toutes par une altération des fonctions biologiques de l'ADN (Wu *et al.*, 2005).

➤ Action au niveau des plaques séniles

L'aluminium passerait du citrate (0,1 mmol.L⁻¹ dans le plasma) à la transferrine, à partir de laquelle, à pH neutre il traverserait les membranes. Il se fixerait sur des sites intracellulaires ou formerait avec des groupements phosphates ou avec l'acide silicilique, des dépôts insolubles comme par exemple des dépôts d'aluminosilicates (Birchall, 1991 ; Martin, 1986 ; Martin, 1991 ; Martin, 1992).

2.2. Action au niveau de l'os

Il a été montré que des taux d'aluminium inférieurs à une nanomole déplaçait le calcium de ses ligands phosphates et pouvait agir notamment au niveau des cristaux d'hydroxyapatites, qui sont les principaux constituant des os et des dents. Ce qui veut dire qu'à très faible

concentration l'aluminium peut altérer et diminuer la minéralisation osseuse (Dunstan *et al.*, 1985 ; Savory *et al.*, 1986 ; Mahieu *et al.*, 2004 ; Gupta, 2005).

IV.3. SIGNES CLINIQUES ET FACTEURS INFLUENÇANTS

Il n'a pas été mis en évidence d'effets toxiques manifestes de l'utilisation de l'aluminium aux niveaux d'exposition rencontrés dans l'environnement et l'alimentation au quotidien en France (Gourier-Fréry *et al.*, 2003). Les études épidémiologiques en population générale s'avèrent limitées en raison de l'absence d'indicateur d'exposition globale à l'aluminium approprié. Cependant, les risques neurologiques (encéphalopathie, perturbations des fonctions psychomotrices, perturbations psychiques, de la parole et des crises convulsives) et osseux (ostéomalacie, ostéoporose, via ou non une atteinte des glandes parathyroïdes) existent dans les situations permettant une forte accumulation d'aluminium dans l'organisme, par des voies autres que digestives : voie parentérale en particulier chez les patients insuffisants rénaux dialysés et les nouveaux nés, respiratoire en milieu professionnel . Ceci justifie une vigilance dans les traitements apportés à ces patients (Zatta, 1991; Gourier-Fréry *et al.*, 2003). Par ailleurs, une attention particulière doit être portée aux travailleurs de l'industrie de l'aluminium, pour lesquels des études complémentaires doivent être encouragées (Zatta, 1991; Gourier-Fréry *et al.*, 2003).

Il a été indiqué que l'accumulation de l'aluminium dans les tissus de rats concernait dans l'ordre : os > rate > foie > cerveau (Zafar, 1997).

3.1. Toxicité neurologique

Il est clairement établi, à l'heure actuelle, que l'aluminium est avant tout un métal fortement neurotoxique, capable de s'accumuler dans les cellules cérébrales.

L'aluminium pourrait être impliqué dans la physiopathologie de différentes maladies neurodégénératives telles que la maladie d'Alzheimer, la maladie de Parkinson, la démence et d'autres troubles neurologiques regroupés dans le tableau 19. Il a été montré qu' au cours de ces maladies les concentrations cérébrales d'aluminium étaient anormalement élevées mais pour lesquelles aucune preuve formelle n'a encore été clairement établie (L'Écuyer, 2002).

- 1- Encéphalopathie du dialysé.
- 2- Maladie d'Alzheimer.
- 3 - Sclérose latérale amyotrophique.
- 4 - Maladie de Parkinson.
- 5 - Démence de l'Ile de Guam.
- 5 - Trisomie 21.
- 6 - Maladie professionnelle (Exposition Al).
- 7 - Dégénérescence neurofibrillaire adjacente d'un hamartome.
- 8 - Syndrome Striatonigri.
- 9 - Démence alcoolique avec démyélinisation en plaques.
- 10- Cerveau de personne âgées.

Tableau 18 : Les situations physiopathologiques dans lesquelles l'aluminium pourrait être impliqué (Zatta *et al.*, 1991)

3.1.1. Maladie d'Alzheimer

Cette maladie fut décrite en 1906 par le chercheur allemand Alois ALZHEIMER (Alzheimer,1906 ; Alzheimer,1907a ; Alzheimer,1907b).

La maladie d'Alzheimer, est l'une des plus fréquentes démences dégénératives primaires dans le monde développé et une cause prépondérante de décès.

Elle touche aujourd'hui 15 à 25 millions de personnes dans le monde, dont en France, 150 à 860 000 personnes de plus de 65 ans et les sujets atteints sont de plus en plus jeunes. Elle menace 5 % des plus de 65 ans et 25 % des plus de 80 ans. Les experts estiment à plus de 225 000 le nombre de nouveaux cas par an. Près de 1,3 million de personnes en seront atteintes en France d'ici 2020, et ce nombre de malades pourrait grimper à 2,1 millions en 2040, et dans le monde cette maladie pourraient en toucher 81 millions d'ici 2040, car 4,6 millions de nouveaux cas par an sont enregistrés, soit un toutes les sept secondes.

Le sujet malade peut survivre entre 2 et 20 ans. La maladie est la 4e cause de mortalité après les affections cardiaques, les cancers et les accidents vasculaires cérébraux (Bouayad-Amine, 2000). Selon de ces valeurs, la lutte contre la maladie d'Alzheimer a été déclarée Grande Cause nationale de l'année 2007.

Mais la maladie d'Alzheimer ne touche pas que les pays riches. En Inde, la maladie d'Alzheimer (MA) est présente dans ce pays bien que les taux de prédominance reliés par âge ne soient pas disponibles pour permettre des comparaisons avec l'occident (Medappa, 1999). En effet, 30-38% des cas de démence en Inde seraient des démences sénile et présénile de type de l'Alzheimer (Shankar *et al.*, 1988). A mesure que la longévité augmente, l'incidence de la maladie d'Alzheimer pourrait fortement augmenter dans la population indienne.

Les premiers signes décelables de la maladie d'Alzheimer sont généralement les troubles de la mémoire, une tendance à la désorientation, la confusion mentale et la dépression. Ces symptômes marquent le début d'une détérioration progressive des facultés intellectuelles. La maladie d'Alzheimer se caractérise par des changements pathologiques dans les tissus cérébraux et, bien souvent, par une accumulation d'aluminium. Il peut y avoir de nombreuses formes de maladie d'Alzheimer.

Sur le plan anatomique elle est caractérisée par une dépopulation neuronale avec atrophie corticale et par des lésions histologiques élémentaires dont les principales sont les dégénérescences neurofibrillaires (DNF) et les plaques séniles (PS) qui prédominent dans les zones corticales et les aires associatives du cerveau. Ces lésions ne sont pas pathognomoniques de cette affection car on les retrouve dans d'autres pathologies neurodégénératives et au cours du vieillissement. Leur caractère spécifique réside surtout dans leur nombre et leur topologie. Leur répartition n'est pas uniforme dans le cerveau et l'aspect le plus significatif est la prévalence de ces lésions dans l'hippocampe, qui est la première zone touchée dans la maladie d'Alzheimer (Edwardson *et al.*, 1986 ; Savory, 1991 ; Yokel, 2000 ; Li *et al.*, 2006).

Un certain nombre de théories sur les causes de la maladie ont été avancées et sont actuellement à l'étude. Elles mettent en cause en particulier des facteurs génétiques, des protéines anormales, des agents infectieux, des facteurs environnementaux comme la présence d'aluminium ou d'autres métaux ou solvants, et des changements métaboliques. On commence à croire qu'il existe des interactions complexes entre, d'une part, des facteurs tels que le vieillissement et la prédisposition génétique et, d'autre part, la série d'événements qui mène au déclenchement de la maladie d'Alzheimer.

La relation entre l'aluminium et la maladie d'Alzheimer a en fait été établie lorsque différentes études ont rapporté que ce métal, injecté en intracérébral, induisait la formation de dégénérescences neurofibrillaires dans le cerveau de différents animaux. Ces dégénérescences ressemblaient à s'y méprendre à celles observées dans le tissu cérébral de patients décédés de la maladie d'Alzheimer.

Des arguments (Martyn, 1992) épidémiologiques forts qui indiquent un rôle de l'aluminium dans la maladie d'Alzheimer.

(i) Environ huit études faites dans cinq pays suggèrent une association statistiquement significative entre la concentration de l'aluminium dans l'eau potable et le nombre de cas de la maladie d'Alzheimer. Pourtant, il est impossible de prouver la relation causale. En effet, une des raisons principales est la non prise en compte dans les études épidémiologiques, de l'apport principal d'Al que constitue l'alimentation et l'absence d'étude en faveur d'une toxicité de l'aluminium hydrique.

(ii) Au moins dix laboratoires de quatre continents ont rapporté les niveaux d'aluminium élevés dans le cerveau des patients atteints de la maladie d'Alzheimer, notamment au niveau de l'hippocampe et du néocortex (Crapper *et al.*, 1973 ; Exley, 2005 ; Exley & Esiri, 2006).

Des investigations plus poussées ont permis de préciser que ce métal s'accumulait plus particulièrement au niveau des neurofibrilles constituant les dégénérescences neurofibrillaires (DNF) (Perl *et al.*, 1990 ; Perl *et al.*, 1980 ; Yokel, 2000 ; Exley, 2005 ; Exley & Esiri, 2006) et également au sein des plaques séniles (Edwardson *et al.*, 1990 ; Candy, 1986). Senitz, (1990) montrait, quant à lui, que non seulement l'aluminium s'accumulait dans les neurones, les plaques séniles et les dégénérescences neurofibrillaires mais que, chez ces malades, il était également présent dans les cellules gliales et les vaisseaux congophiles intra-corticaux (Senitz , 1990 ; Exley & Esiri, 2006).

En parallèle à ces études épidémiologiques, Crapper et ses collaborateurs montraient en 1991 que l'injection à des patients atteints de la maladie d'Alzheimer de desferrioxamine (DFO), un chélateur de l'aluminium, en intramusculaire cinq jours par semaines pendant 24 mois, entraînait un ralentissement de la progression de la maladie (Crapper, 1991 ; Milne *et al.*, 1983).

Par ailleurs, la présence de l'aluminium dans le cerveau pourrait renforcer des événements oxydants et inflammatoires, menant aux dommages tissulaires (Campbell, 2002).

Cependant, certaines études histologiques mettaient en évidence que les dégénérescences neurofibrillaires, induites par ce métal, étaient différentes d'un point de vue ultrastructural de celles observées au cours de la maladie d'Alzheimer. En effet, elles étaient composées d'un seul filament rectiligne de 10 nm de diamètre (Terry, 1965), alors que dans la maladie d'Alzheimer ces filaments, également de 10 nm, de diamètre, étaient regroupés en paires hélicoïdales (Wisniewski, 1976).

Parmi les arguments qui laissent croire que l'aluminium ne cause pas la maladie d'Alzheimer (Campbell, 2002) figurent l'impossibilité d'induire des changements du même type dans le cerveau d'animaux de laboratoire exposés à l'aluminium. Il y a l'absence de changements de type Alzheimer dans le cerveau de patients dialysés souffrant d'encéphalopathie aluminique et dans certaines études, l'absence d'une accumulation d'aluminium dans les tissus cérébraux de personnes atteintes de la maladie (MASC, 1995).

En résumé, malgré de nombreuses études, le lien entre aluminium et la maladie d'Azheimer n'est toujours pas définitivement établi (Crapper et al., 1973 ; Perl et al., 1990 ; Perl et al., 1980 ; Senitz , 1990).

3.1.2. Maladie de Parkinson et maladie de Guam

Découverte en 1817 par un médecin britannique qui lui donna son nom, la maladie de Parkinson est une maladie neuro-dégénérative atteignant généralement l'homme après 50 ans. Comme beaucoup d'autres troubles neurologiques, la maladie de Parkinson est chronique, évolutive et pour le moment incurable. Elle est d'étiologie inconnue.

Classiquement, on décrit trois étapes évolutives de la maladie de Parkinson (Faure, 2001 ; Morin, 2003):

- La "lune de miel" qui est une période variant de 3 à 8 ans et qui se définit par une vie pratiquement normale. C'est la période durant laquelle le traitement est le plus efficace.
- Les classiques fluctuations qui affectent 60 % des patients après six ans d'évolution : akinésie et dyskinésies.
- La 3^{ème} période, la plus handicapante, correspond à la perte d'efficacité de la L-Dopa (L-Dopa est la forme stéréoisomérique lévogyre métabolisable par l'organisme, ou levodopa, dénomination pharmacologique internationale) est capable de franchir la barrière hémato-encéphalique. C'est une substance qui est utilisée dans le traitement de la maladie de Parkinson en augmentant le taux de dopamine.

On estime à quatre millions le nombre de personnes affectées par la maladie de Parkinson. En Europe, la prévalence globale de la maladie est estimée à 1,6 % chez les personnes âgées de plus de 65 ans. En France, la maladie de Parkinson touche près de 100 000 personnes avec environ 8 000 nouveaux cas par an. En raison du vieillissement de la population mondiale, l'importance de la maladie de Parkinson comme problème de santé publique devrait s'accroître. La maladie de Parkinson débute généralement entre 55 et 65 ans mais 5 à 10 % des patients sont atteints encore plus jeunes (entre 30 et 55 ans).

Cliniquement, les symptômes qui apparaissent chez les malades sont des tremblements des membres au repos, une rigidité musculaire, une akinésie ou une bradykinésie. Parfois des atteintes intellectuelles telles que la détérioration de la mémoire, les troubles de l'élocution, de difficulté à adapter son comportement au changement de situation sont retrouvées un stade plus avancé, la maladie peut s'accompagner de confusion mentale ou de démence. Dans 30 % des cas, le malade peut présenter une dépression. D'autres symptômes peuvent s'ajouter : amaigrissement, constipation, hypersalivation, troubles du sommeil, de la parole et de l'écriture.

Il a été suggéré que l'aluminium est impliqué dans l'étiologie de maladie de Parkinson (MP) que l'on observe avec une très grande fréquence chez les populations Chamorros de Guam, est caractérisée par la perte de la fonction motoneurone et par la présence d'enchevêtrements neurofibrillaires dans le cerveau comme dans la sclérose latérale amyotrophique (SLA), également très fréquente dans l'île de Guam (Garruto et al., 1990 ; 1984 ; Zatta et al., 1991 ; Perl et al., 1982 ; Konagaya et al., 2003).

Le sol et l'eau potable de Guam sont très pauvres en calcium et en magnésium, mais très riches en aluminium, en fer et en silicium. Hors, les carences sévères en calcium et magnésium pourraient faciliter l'absorption de métaux toxiques comme l'aluminium (Garruto et al., 1984 ; Zatta, 1991 ; Konagaya et al., 2003 ; Oyanagi et al., 2006). L'analyse des métaux dans les cerveaux d'indigènes de l'île de Guam atteints et indemnes de neuropathologie a montré que les dépôts de calcium et d'aluminium étaient plus importants

chez les patients alors qu'aucune différence significative n'était notée dans la teneur en magnésium, silicium, manganèse et fer (Perl *et al.*, 1982 ; Garruto *et al.*, 1984). Les dépôts de ces deux éléments se produisent dans les neurones de l'hippocampe où existe l'enchevêtrement de neurofilaments. Ces modifications sont semblables à celles trouvées dans l'encéphalopathie aluminique mais différentes de celles de la maladie d'Alzheimer (Garruto *et al.*, 1984). Enfin, une baisse spectaculaire de la fréquence de la SLA et de la MP après un changement des habitudes alimentaires et de l'approvisionnement local en eau potable a été observée (Garruto *et al.*, 1990 ; Plato *et al.*, 2003).

3.1.3. Encéphalopathie aluminique de l'hémodialysé

Les neurones ne sont pas dans une situation leur permettant d'éliminer les déchets et en plus, ils ne se renouvellent pas, ou très peu, lorsqu'ils sont détruits. L'aluminium peut donc provoquer, en cas d'accumulation, leur destruction progressive et irréversible créant ainsi chez l'homme des encéphalopathies mortelles en un à deux ans.

Le rôle de l'aluminium dans cette pathologie a été décrit pour la première fois, en 1976, par Alfrey qu'il a établi le lien entre l'encéphalopathie des dialysés et l'aluminium contenu dans le liquide de dialyse (Alfrey, 1976). L'apparition d'encéphalopathies fulgurantes et fatales chez des insuffisants rénaux chroniques a été également corrélée à la prise simultanée par ces malades d'hydroxyde d'aluminium et d'acide citrique (Martin, 1990). Cette pathologie fut pendant longtemps, la principale cause de décès des insuffisants rénaux chroniques traités dans des centres où le liquide de dialyse contenait des taux élevés d'aluminium.

Depuis cette épidémie d'encéphalopathie qui a frappé les insuffisants rénaux dans les années 1970, on sait qu'à fortes doses l'aluminium est neurotoxique pour l'homme.

D'un point de vue histopathologique, l'accumulation cérébrale d'aluminium est localisée dans toute la substance grise, mais par rapport aux autres pathologies neurologiques dans lesquelles l'aluminium est impliqué, les dégénérescences neurofibrillaires (DNF) sont très rarement observées. D'autre part, il a été mis en évidence, sur des échantillons de cerveaux provenant de sujets décédés d'une encéphalopathie aluminique, que l'aluminium était principalement localisé dans les lysosomes des cellules cérébrales à une concentration cent fois supérieure par rapport à celle des témoins (Galle *et al.*, 1979).

Elle se traduit sur le plan clinique par des perturbations neurologiques d'abord inconstantes caractérisées par des troubles de la parole, des myoclonies diffuses, des épisodes confusionnels, des troubles du comportement avec modification de la personnalité et des troubles intellectuels discrets et variables. A la phase d'état, ces troubles deviennent permanents et la détérioration intellectuelle devient de plus en plus grave aboutissant à un syndrome appelé « démence des dialysés » (Tzamaloukas & Agaba, 2004). Moins de dix-huit mois après les premiers symptômes, l'issue est fatale si le malade n'est pas traité (Galle *et al.*, 1979 ; Alfrey, 1976). Les deux examens complémentaires permettant de confirmer le diagnostic sont le dosage de l'aluminium sanguin, qui est très élevé, et l'encéphalogramme, dont le tracé est ralenti.

Lors des séances d'hémodialyse, qui permettaient d'épurer artificiellement le sang pour pallier au dysfonctionnement des reins, l'aluminium contenu dans l'eau de dialyse passait directement dans le plasma à des taux vingt fois supérieurs à la normale, soit 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$). A cela s'ajoutait l'aluminium apporté par un traitement d'appoint destiné à combattre la surcharge de phosphore dans le sang. Le tout provoquant, par accumulation dans le cerveau des encéphalopathies aluminiques. L'épidémie a cessé dès que fut mis en place un traitement

de l'eau de dialyse et un suivi rigoureux des patients. (Galle *et al.*, 1979 ; Alfrey, 1976 ; Savory & Wills, 1984 ; Tzamaloukas & Agaba, 2004).

Actuellement, grâce aux vérifications de la qualité de l'eau utilisée pour la réalisation des liquides de dialyse et au remplacement des gels d'alumine par des gel de calcium, pour le traitement de l'hyperphosphorémie de ces patients, l'apport oral et vasculaire en aluminium est donc devenu très faible et les cas d'encéphalopathie ont pratiquement disparu dans les pays occidentaux (Savory & Wills, 1984). L'exposition chronique à l'aluminium continue à être un problème pour beaucoup de patients atteints d'insuffisance rénale, en particulier en Amérique du Sud et dans quelques pays en voie de développement (Cannata-Andia *et al.*, 2002 ; Hewitt *et al.*, 1990).

Par ailleurs, pour éviter la toxicité de l'aluminium chez des patients hémodialysés, des mesures périodiques de la concentration d'aluminium plasmatique ont été mise en place. Les trois seuils proposés par la CEE en 1983 sont les suivants :

- Imprégnation importante: $> 2,22 \mu\text{mol.L}^{-1}$
- Surveillance accrue: $> 3,70 \mu\text{mol.L}^{-1}$
- Limite tolérable: $7,40 \mu\text{mol.L}^{-1}$

3.1.4. Autres cas d'imprégnation aluminique cérébrale

En dehors de la démence des dialysés, la responsabilité de l'aluminium a été également impliquée dans la genèse de certaines encéphalopathies apparaissant dans d'autres circonstances.

Chez des enfants en bas âge sous nutrition parentérale à long terme, l'immaturation de la barrière hémato-méningée ou sa perméabilité accrue due à la maladie aiguë facilite l'entrée d'aluminium dans le cerveau (Klein, 2003).

McLaughlin et ses collaborateurs publièrent en 1962 le cas d'un homme de 49 ans présentant des troubles neurologiques et décédé d'une fibrose pulmonaire liée à une intoxication par l'aluminium (McLaughlin, 1962). Cet homme avait en effet, dans le cadre de son travail, inhalé de la poudre d'aluminium pendant plusieurs années. Au cours de l'examen microscopique du poumon et du cerveau de ce patient, il fut mis en évidence l'existence d'un important empoussiérage pulmonaire contenant de l'aluminium et de nombreuses concrétions anormales dans la substance grise constituée également d'aluminium associée à du phosphore et du fer.

La neurotoxicité de l'aluminium n'est pas forcément liée à une intoxication aiguë par ce métal. L'aluminium peut s'accumuler progressivement et de façon insidieuse dans le système nerveux central comme cela a été décrit par Lapresle (1975) chez un patient de 37 ans sans antécédent connu d'exposition à l'aluminium pour lequel l'examen post-mortem du cerveau a montré la présence anormalement élevée d'aluminium au niveau de la substance grise. Ces constatations ont alors ouvert la voie à de nombreux travaux expérimentaux visant à déterminer si l'exposition à de faibles doses d'aluminium pouvait induire à long terme des effets neurotoxiques.

Les questions importantes qui restent encore sans réponse sont d'une part comment l'aluminium peut s'accumuler spécifiquement dans le cerveau en dehors de toute atteinte rénale et d'autre part comment et pourquoi il traverserait plus facilement, au cours des différentes neuropathies évoquées dans ce paragraphe, la barrière hémato-encéphalique qui protège le système nerveux central.

3.2. Toxicité osseuse

L'os est un des accumulateurs principaux de l'aluminium dans le corps et par conséquent plusieurs maladies de l'os peuvent être reliées à des concentrations accrues d'aluminium plasmatiques. Les plus communes sont l'ostéodystrophie rénale, la maladie aplastique de l'os et la maladie osseuse liée à la nutrition parentérale totale (Walker *et al.*, 1982 ; Boyce *et al.*, 1990 ; Medappa, 1999).

3.2.1. Ostéodystrophie rénale

Le lien entre l'aluminium et les pathologies osseuses a été mis en évidence pour la première fois à partir d'études épidémiologiques européennes réalisées sur des insuffisants rénaux vivant dans des régions où l'eau, utilisé pour la préparation des liquides de dialyses, contenait des taux très élevés en aluminium (Parkinson *et al.*, 1979).

Un certain nombre d'études épidémiologiques européennes ont montré que dans des secteurs géographiques où des patients présentant la démence du dialysé, l'incidence des ostéomalacies était également plus élevée (Boyce *et al.*, 1988).

La toxicité de l'aluminium au niveau osseux se traduit par une ostéomalacie d'évolution insidieuse et progressive qui correspond à une déminéralisation squelettique généralisée provoquée par une diminution de la fixation phospho-calcique au niveau de la trame protéique de l'os (Milliner *et al.*, 1984 ; Nebeker *et al.*, 1984).

Des études histomorphométriques, réalisées sur des fragments de biopsies osseuses, ont révélé une réduction de la vitesse de calcification et une augmentation de l'épaisseur des travées ostéoides.

L'aluminium agirait par un mécanisme direct en se liant aux groupements phosphates (Gupta, 2005). Des dosages chimiques, réalisés sur des biopsies osseuses de patients atteints de pathologie osseuse, ont montré une nette augmentation de la concentration en aluminium et une forte diminution de la teneur en calcium. Les études microscopiques ont permis de voir que l'aluminium était concentré au niveau des fronts de calcification. Au niveau de ces zones de calcification, l'aluminium se dépose sous forme de cristaux submicroscopiques distincts des cristaux osseux normaux et élémentaires d'hydroxyapatite. La présence de phosphatases, au niveau des fronts de calcification, est sans doute responsable, à cet endroit, de la précipitation locale d'aluminium sous forme de phosphates insolubles. L'aluminium est capable, même à très faible concentration, de déplacer le calcium de ses ligands phosphates. Il existe donc une compétition entre la formation des cristaux normaux d'hydroxyapatite et la formation de cristaux de phosphates d'aluminium qui précipitent. La fonction des ostéoblastes est perturbée (Klein, 2003). Les anomalies de structure de la matière osseuse n'apparaissent pas uniquement dans le cas où l'aluminium sanguin est très élevé mais peuvent également survenir lorsque cet élément est présent dans le milieu à l'état de trace (Cannata-Andia *et al.*, 2002; Savory *et al.*, 1986).

L'aluminium s'accumule également dans les glandes parathyroïdes. Il y aurait donc également un mécanisme indirect passant par l'action de l'aluminium sur la synthèse de l'hormone parathyroïdienne d'où une modification du métabolisme du calcium (Cannata-Andia *et al.*, 2002 ; Boyce *et al.*, 1982).

Cette ostéomalacie résiste à une thérapie par la vitamine D et s'exprime, cliniquement, tout d'abord par des douleurs osseuses et des arthralgies souvent violentes puis, par des fractures spontanées situées principalement au niveau des côtes et du col du fémur, des déformations osseuses sévères et une myopathie des muscles proximaux pouvant devenir totalement invalidante (Milliner *et al.*, 1984, Ott *et al.*, 1982).

Cet ostéomalacie peut, par contre, être prévenue ou guérie en éliminant l'aluminium du liquide de dialyse (Pierides *et al.*, 1980 ; Sedman *et al.*, 1987).

Des concentrations en aluminium plasmatique de plus de 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ sont toujours associées à l'ostéodystrophie, mais des concentrations de moins de 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ne permettent pas d'exclure le diagnostic (Milliner *et al.*, 1984).

La biopsie d'os ne permet pas non plus une détermination précise de teneur en aluminium totale d'os (Liang *et al.*, 1991 ; Spasovski *et al.*, 2003).

Le pouvoir chélatant de la deferoxamine sur la mobilisation de l'aluminium des tissus, a été évalué, sous forme d'un test diagnostique chez des patients hémodialysés (Milliner *et al.*, 1984). Après administration de deferoxamine, l'augmentation de la concentration en aluminium plasmatique était de $534 \pm 260 \mu\text{g.L}^{-1}$ chez les patients atteints la maladie osseuse et de $214 \pm 92 \mu\text{g.L}^{-1}$ chez les patients non atteints par la maladie ($p < 0,001$), et corrélé avec la teneur en aluminium d'os ($r = 0,64$). Un incrément dans la concentration d'aluminium plasmatique de plus de 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ était observé chez 35 des 37 patients présentant l'ostéodystrophie; la sensibilité était de 94% et la spécificité de 50%. L'essai d'infusion de deferoxamine présente donc un intérêt diagnostique en permettant le diagnostic de l'ostéodystrophie (Milliner *et al.*, 1984). Cependant, la deferoxamine est un produit non dénué de toxicité et non spécifique de l'aluminium.

3.2.2. Autres cas d'ostéomalacie aluminique

➤ Nutrition parentérale

En 2001, la nouvelle règle de la FDA a pris effet au sujet de la contamination en aluminium des solutés injectables utilisés pour la nutrition parentérale totale (PNT), (Klein, 2003). Cette règle a été conçue pour protéger des patients contre les toxicités connues de l'aluminium. La nutrition parentérale totale (PNT) est une alimentation complète et équilibrée, qui se compose d'eau, de macronutriments (glucose, acides aminés et lipides) et de micronutriments (électrolytes, oligo-éléments et vitamines). Elle a été l'une des techniques les plus innovatrices de ces 50 dernières années, notamment en pédiatrie (Bentley, 2001 ; Klein, 2003). Cependant, en raison du développement de la nutrition entérale, la PNT est de nos jours moins utilisée. Bien que la nutrition entérale soit l'itinéraire préféré de l'alimentation, la PNT administrée devrait être instituée toutes les fois que les besoins ne peuvent pas être satisfaits par voie entérale (Bentley, 2001).

Les principales sources de contamination d'aluminium dans des formulations parentérales totales typiques de la nutrition parentérale (PNT) sont les préparations ioniques et les solutés d'acides aminés, (Wan Abdullah, 1995). Hors, des quantités relativement grandes de phosphate sont exigées pour maintenir les niveaux normaux de phosphate sérique et elles peuvent être un facteur important dans les niveaux élevés d'aluminium (Wan Abdullah, 1995 ; Gupta, 2005). Tous les solutés utilisés ne doivent pas contenir plus de 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$ d'aluminium (Klein, 2003).

Depuis ces mesures, le risque d'intoxication par l'aluminium chez des enfants sous nutrition parentérale a été considérablement réduit et ne persiste que chez le prématuré (Bishop, 1997 ; Bentley, 2001).

L'intoxication aluminique sous nutrition parentérale qui s'observe essentiellement chez l'enfant a cependant été retrouvée chez des adultes sous nutrition parentérale à long terme (Klein, 2003).

➤ Rachitisme par carence calcique

La majorité du calcium de l'organisme est stockée au niveau du squelette sous forme d'hydroxyapatite. La concentration en calcium dans les milieux intra- et extracellulaires est déterminante pour de nombreuses activités biologiques et un bon fonctionnement cellulaire. La calcémie, et tout particulièrement la calcémie ionisée est étroitement régulée, notamment par la parathormone (PTH) et la 1,25 dihydroxy-vitamine D3 ou calcitriol (1,25 (OH) 2D3), qui agissent sur les trois organes cibles représentés par l'os, le rein et l'intestin (Jeffery *et al.*, 1996).

Des expérimentations ont été faites chez les rats pour élucider la relation de l'ostéogénèse avec l'aluminium et le fer (Konishi *et al.*, 1996, Boudey *et al.*, 1997, Cannata *et al.*, 1991 ; Kaur & Gill, 2005).

Des rats ont été soumis à des régimes différents par leur contenu en calcium et en aluminium, la supplémentation d'Al était 30% au-dessus du niveau standard du régime. Le Ca a eu un effet négatif sur la croissance. Cette croissance a été encore réduite à cause de l'aluminium. Chez les animaux qui ont été soumis à un régime de calcium et d'aluminium suffisants, des concentrations en Al ont été sensiblement augmentés dans l'os, et le cerveau et tendent à augmenter dans le foie.

Les diminutions de calcium observées dans ces trois organes étaient seulement significatives dans le cerveau. L'insuffisance de calcium a augmenté le dépôt d'aluminium dans l'os aux deux niveaux des pris d'aluminium (Al-, Al+) et les concentrations en Ca a réduit dans ces trois organes chez les animaux Al +.

Cependant, chez les animaux de Ca-/Al-, la diminution du Ca montrée dans les trois tissus a atteint un niveau significatif dans le cerveau (Boudey *et al.*, 1997).

Les études ont montré que de petites variations en aluminium pouvaient avoir une influence sur le métabolisme du calcium, ceci diminue le niveau du calcium dans l'os.

Dans l'os, l'aluminium déposé pendant la calcification empêche de faire progresser la minéralisation vers l'ostéogénèse (Boudey *et al.*, 1997 ; Kaur & Gill, 2005).

Ces études suggèrent que lors de la croissance, les effets secondaires de petites variations de prise d'aluminium peuvent être augmentés quand elles sont combinées avec d'autres déséquilibres minéraux (Konishi *et al.*, 1996 ; Boudey *et al.*, 1997 ; Kaur & Gill, 2005).

C'est pourquoi, de nombreux auteurs ont alors émis l'hypothèse que ces deux métaux pourrait interagir au niveau de certaines étapes de leur métabolisme. C'est ainsi que différentes études ont montré que l'administration d'aluminium à des rats adultes diminuait l'absorption intestinale du fer (Cannata *et al.*, 1991) alors qu'un déficit en fer augmente l'absorption intestinale de l'aluminium (Cannata *et al.*, 1991).

Il a été également mis en évidence, en traitant des rats par de l'aluminium, que l'augmentation de concentration intracérébrale en aluminium était beaucoup plus importante chez des rats carencés en fer que chez des rats normosidérémiques (Cannata *et al.*, 1991).

3.3. Toxicité hématopoïétique (anémie)

L'intoxication par l'aluminium peut également être responsable de l'atteinte du système hématopoïétique (Short *et al.*, 1980 ; Touam, 1983).

➤ Insuffisant rénal

Il a en effet été mis en évidence que, chez l'insuffisant rénal correctement supplémenté en fer et dont les taux de ferritine étaient normaux, l'aluminium provoquait une anémie hypochrome microcytaire (Short *et al.*, 1980). Cette anémie, qui se développe sur un mode chronique, est en générale bien supportée mais peut s'aggraver si les apports excessifs d'aluminium persistent. Elle résiste à une supplémentation en fer et à un traitement par l'érythropoïétine et ne peut être corrigée que par la réduction des apports en aluminium ou par la chélation de ce métal par la desferroxamine (Casati, 1990). Ce type d'anémie provoquée par l'aluminium a également été démontrée chez le rat et chez le lapin (Kaiser, 1984 ; Seibert, 1929).

Il existe donc bien un lien entre l'intoxication aluminique et l'érythropoïèse. La moelle osseuse, qui est le siège de l'érythropoïèse et donc de la fabrication des globules rouges, est constituée d'un ensemble de cellules très variées dont les macrophages. Ces cellules phagocytaires, dont le rôle est essentiel dans le métabolisme du fer, possède un grand nombre de lysosomes à activité phosphatasique intense et peuvent donc concentrer très fortement l'aluminium (Boyce, 1990 ; Freemont, 1990).

C'est ainsi qu'il a été admis que le mécanisme physiopathologique de cette anémie serait le résultat d'une perturbation du métabolisme du fer provoquée par la surcharge en aluminium au niveau des macrophages de la moelle osseuse. L'aluminium inhiberait la synthèse de l'hémoglobine (Abreo, 1990) par un mécanisme de compétition avec le fer qui pour certains auteurs se situerait au niveau des sites sériques de fixation de la transferrine.

➤ Imprégnation aluminique de l'enfant

Plusieurs études contrôlées ont démontré que le remplacement d'ustensiles de cuisine en aluminium par des ustensiles en fer pouvait réduire l'anémie, estimée par des marqueurs biologiques, chez des enfants de pays du tiers monde tels que Brésil (Borigato *et al.*, 1998) et l'Ethiopie (Adish *et al.*, 1999). Ces résultats s'expliquent par les apports supplémentaires de fer engendrés par la cuisson des aliments dans ce métal. Même si ces études ne montrent pas que l'aluminium peut induire ou amplifier la carence martiale, elles suggèrent que dans des pays fortement affectés par les carences profondes en minéraux interférents avec l'aluminium, il convient d'être prudent dans l'utilisation domestique de ce dernier.

3.4. Autres organes cibles

➤ Foie :

Les mêmes types de dépôts insolubles constitués d'aluminium et de phosphore ont également été décrits au niveau du foie, qui représente l'un des organes qui concentre le plus fortement l'aluminium lorsque celui-ci pénètre dans l'organisme sous forme soluble. Dans le foie, en cas d'intoxication aluminique, la concentration intralysosomale en aluminium est particulièrement importante et pourtant, paradoxalement, cette accumulation n'affecte que très rarement les fonctions du foie et s'observe, dans la majorité des cas, sans qu'une quelconque pathologie hépatique associée n'apparaisse (Galle *et al.*, 1982). Ceci peut être expliqué par le

fait que les cellules hépatiques sont capables d'une part de se diviser et de se régénérer lorsqu'elles sont détruites et, d'autre part, d'éliminer par voie biliaire les éléments qu'elles ont concentrés. Ces cellules sont donc capables de bien tolérer les surcharges en aluminium. Pourtant, dans certains cas, il peut arriver que les dépôts intracellulaires soient tellement importants, que les cellules sont, quand même, complètement détruites (Galle *et al.*, 1982).

➤ Rein :

L'aluminium peut également provoquer des troubles rénaux (L'Écuyer, 2002 ; Zatta, 1991 ; Savazzi, 1991).

Les cellules rénales, captent l'aluminium, le concentrent et il se forme localement un précipité. En pathologie humaine, des dépôts ont été observés dans le cadre de l'insuffisance rénale chronique (Galle *et al.*, 1982).

➤ Cœur :

Les cellules myocardiques peuvent accumuler l'aluminium au sein de leurs lysosomes, mais elles ne sont pas capables d'éliminer les déchets et cette accumulation progressive peut aboutir à la formation de dépôts volumineux intracytoplasmiques contenant de l'aluminium et du phosphore en forte concentration.

En pathologie humaine, de tels dépôts ont été observés dans le cadre de l'insuffisance rénale chronique (Galle *et al.*, 1982) et de l'hémodialysé mais également chez un patient décédé d'une cardiomyopathie après quinze ans d'exposition à l'aluminium (Sorensen *et al.* 1974).

Des expérimentations réalisées sur le muscle atrial de grenouille, ont montré que l'aluminium altérait la force de contraction du coeur et les courants ioniques membranaires, probablement en perturbant le relargage du calcium à partir de ses réserves intracytoplasmique (Meiri, 1991). L'injection intraveineuse d'aluminium à des lapins a également permis de montrer que ce métal s'accumulait dans le myocarde de ces animaux et entraînait une profonde cardiomyopathie se traduisant sur le plan clinique par des arythmies et une mort brutale et sur le plan anatomopathologique par de nombreuses plages d'hyperplasies interstitielles, des nécroses des cellules musculaires et des myocardites (Zatta *et al.*, 1987 ; Bombi *et al.*, 1990).

Le coeur apparaît donc comme un organe cible pour l'accumulation de l'aluminium qui est capable d'entraîner des perturbations profondes au niveau des propriétés électriques et mécaniques de cet organe.

V. METHODE DE DOSAGE DE L'ALUMINIUM

Le dosage de l'aluminium peut être réalisé en plusieurs étapes et par plusieurs méthodes. Il est très important de vérifier les aspects préanalytiques et également les aspects analytiques et de prendre des précautions rigoureuses pendant la détermination de cet élément quelles que soient les techniques utilisées et les matrices étudiées. Son dosage reste notamment délicat en raison de l'ubiquité de cet élément et des risques de contamination qui en résultent.

V.1. PROBLEMES POSES

Des erreurs peuvent être dues à des pertes ou des contaminations lors de l'échantillonnage, de la conservation, du pré-traitement de l'échantillon et de l'analyse, à des interférences spécifiques ou non, physiques ou chimiques, à des erreurs d'étalonnage.

1.1. Aspects préanalytiques et environnementaux

Le dosage de l'aluminium est difficile à réaliser d'une part à cause de l'ubiquité de cet élément dans l'environnement (présence dans l'air ambiant), et des risques de contamination qui en résultent et d'autre part parce qu'il est présent dans l'organisme en très faible quantité. Pour ces raisons, la contamination représente un problème sérieux dans la détermination de l'élément (Pinta II, 1980; Costantini, 1991; Slavin, 1984).

Deux aspects doivent être considérés (Costantini, 1991 ; Slavin, 1984) :

1) La contamination de l'échantillon en dehors du laboratoire d'analyse :

Habituellement, ce problème est lié au prélèvement, (flacons, cuillère de pesée, tubes et flacons en plastique et en verre, béciers, parafilm, film, sachets de conservation de l'échantillon, barquettes de conservation de l'échantillon, les spatules, bouchons,.....). Il est donc recommandé de vérifier l'absence de contamination du matériel avant utilisation.

2) La contamination de l'échantillon à l'intérieur du laboratoire d'analyse :

Une série de facteurs peut être responsable :

- consommable utilisé lors de la manipulation de l'échantillon
- verrerie ou vaisselle de laboratoire, qui doit être décontaminé à l'aide de solution acide après nettoyage
- eau distillée utilisée pour la dilution des échantillons et la préparation des réactifs
- réactifs chimiques
- propreté du laboratoire : la poussière, la fumée, les filtres. L'empoussièrement doit être limité (filtration de l'air) et vérifié régulièrement.

L'absence d'aluminium de la totalité du consommable, de la vaisselle et des réactifs doit être vérifiée avant utilisation.

1.1.1. Prélèvement

En ce qui concerne les prélèvements, ils sont réalisés, d'une manière générale, dans du plastique. Il a en effet été mis en évidence que le verre favorisait l'adsorption de l'aluminium (Costantini, 1991). L'utilisation de la verrerie doit donc être réduite au minimum. D'autres

facteurs sont responsables de problèmes de reproductibilité, comme la mauvaise qualité de l'échantillonnage (Costantini, 1991).

1.1.2. Traitement de l'échantillon

Avant l'analyse, plusieurs procédures peuvent être employées pour la préparation de l'échantillon (Costantini, 1991).

- 1) dilution directe de l'échantillon avec des diluants agissant en tant que modificateurs de matrice
- 2) traitement thermique avec ou sans l'aide d'acides minéraux afin de détruire complètement la matrice organique.

La digestion acide est la méthode la plus largement répandue pour la destruction de la matrice organique avant la détermination instrumentale. Cependant, la minéralisation par voie humide utilise de grandes quantités d'acides qui peuvent gêner la détermination de l'aluminium, en particulier si la méthode retenue est la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

Un procédé de minéralisation par voie sèche est parfois préférable, sous réserve que les contaminations environnementales soient maîtrisées. En effet, si les acides apportent parfois des contaminations, la minéralisation par voie humide est peu contaminante car s'opérant en enceinte fermée. A l'inverse, la minéralisation par voie sèche se fait classiquement dans des coupelles non fermées et dure plusieurs heures. Une alternative intéressante est la minéralisation par voie sèche en four à oxygène qui allie rapidité et enceinte fermée.

- 3) extraction d'aluminium par les solvants organiques après un processus complexant.

La première technique est à privilégier chaque fois que cela est possible. La deuxième et la troisième méthode présentent de nombreux facteurs de contamination difficiles à contrôler. En outre, le temps de préparation est beaucoup plus long. Cependant, pour les échantillons solides, tels que les aliments, ce type de la préparation, notamment la seconde est nécessaire (Alberti, 2003 ; Costantini, 1991). La mesure de la concentration en aluminium dans ces matrices complexes, nécessite des traitements d'échantillons compliqués du fait des interférences et de la représentativité de la prise d'essai utilisé pour la mesure.

1.1.3. Locaux

L'empoussièrément et la température des locaux doivent être régulièrement contrôlés. L'aluminium étant un métal ubiquitaire, il est recommandé de travailler sous une hotte à flux laminaire, voire en salle blanche (Andrey *et al.*, 2000 ; Chappuis *et al.*, 1994). Le choix des matériaux et produits utilisés pour les revêtements (sols, murs, plafonds), le mobilier de laboratoire, et le nettoyage des locaux est également très important car les poussières atmosphériques sont riches en molécules comme Ca, Al, Fe, Zn, Mn, Mg, Pb, NH_4^+ , H^+ , SO_4^+ et autres (Calop, 1975 ; Sandell *et al.*, 1977 ; Stevens *et al.*, 1978 ; Andrey *et al.*, 2000 ; Flesch *et al.*, 2001 ; Frank *et al.*, 1975 ; Chappuis *et al.*, 1994).

1.1.4. Personnel

Les contaminations peuvent également être générées par le personnel (bijoux, cosmétiques, vêtements). Une attention toute particulière doit être portée dans le choix des gants (Friel *et al.*, 1996 ; Flesch *et al.*, 2001) qui sont un risque majeur de contaminations, de même que les blouses de laboratoires (Flesch *et al.*, 2001).

1.2. Aspects analytiques

L'aluminium est un élément présent à l'état de trace dans un échantillon complexe et l'analyse est réalisée dans un environnement pouvant lui-même être contaminant. L'analyse doit donc être réalisée par des méthodes sensibles et spécifiques et il est nécessaire de prendre des précautions pour éviter le risque de contamination, comme lors de l'étape pré-analytique.

V.2. METHODES DE DOSAGE

Plusieurs techniques analytiques permettent de mesurer l'aluminium, tel que la fluorescence X, la microsonde à impact laser (LAMMA), l'analyse spectrofluorimétrique, l'activation neutronique, la polarographie impulsionnelle, la spectrométrie atomique d'émission par plasma à couplage inductif, la spectrométrie par absorption atomique, la colorimétrie (Costantini, 1991 ; Soldado, 1997 ; Reddi *et al.*, 1999 ; Idriss *et al.*, 2000 ; Bradley *et al.*, 1994).

Néanmoins, l'interférence d'autres métaux et/ou la sensibilité insatisfaisante rendent la plupart des techniques difficiles à utiliser pour la détermination d'aluminium dans les matrices complexes (Costantini, 1991).

D'autres méthodes couplant plusieurs techniques sont également proposées comme l'hybridation de techniques chromatographiques (HPLC ou FPLC) avec de la spectrométrie atomique (ET-AAS, ICP-AES, ou ICP-MS), l'injection séquentielle (SIA) et l'injection en flux continu (FIA) peut être couplée à la SAA ou à la spectrofluorimétrie (Bi *et al.*, 2001 ; De Armas, 2002 ; Al-Kindy *et al.*, 2003 ; Al-Kindy *et al.*, 2006).

2.1. Méthodes les plus courantes

La Polarographie Impulsionnelle

Cette méthode est basée sur l'électroactivité d'un complexe formé entre l'aluminium et un produit spécifique: le solochrome. La réaction électrochimique entre les deux composés entraîne la formation d'un pic caractéristique identifiable par polarographie. Cette technique présente l'avantage d'utiliser un matériel moins coûteux et moins sophistiqué que l'activation neutronique ou l'absorption atomique mais par contre elle est longue et délicate et le volume de l'échantillon doit être important (Costantini, 1991).

L'Activation Neutronique

C'est une technique qui permet, après bombardement neutronique de l'échantillon, de quantifier un métal par comptage du radioisotope formé. Cependant cette technique nécessite de nombreuses manipulations pré et post irradiation ainsi qu'un matériel très coûteux et n'est réservée qu'à quelques laboratoires spécialisés agréés pour l'utilisation des radio-éléments (Costantini, 1991).

La Microsonde à Impact Laser ou Laser Microprobe Mass Analysis (LAMMA)

La microsonde à impact laser permet l'analyse semi-quantitative des ions minéraux. Un rayon laser provoque l'ionisation des molécules de l'échantillon étudié et préalablement lyophilisé. Les ions sont ensuite analysés par spectrométrie de masse (Costantini, 1991).

La Spectrométrie d'Emission Par Plasma à Couplage Inductif

La spectroscopie d'émission par plasma à couplage inductif haute fréquence (SEPIHF) (Costantini, 1991) est une technique rapide, qui présente une excellente linéarité et une bonne reproductibilité mais qui a une sensibilité moins bonne que la spectrométrie d'absorption atomique électrothermique, en particulier pour les spectromètres un peu anciens.

L'échantillon à doser est introduit sous forme d'aérosol dans un flux d'argon porté à très haute température par un générateur haute fréquence.

Les interférences spectrales sont pratiquement nulles. Cependant, la large émission intense du calcium produite par le plasma d'argon augmente le bruit de fond au niveau de la raie d'émission de l'aluminium et élève la limite de détection de cet élément. Ces interférences peuvent être corrigées en utilisant une solution étalon de composition proche de la solution à doser et par l'adjonction à chaque échantillon de césium, qui permet de régulariser les signaux, et de gallium utilisé comme étalon interne (Costantini, 1991).

La Colorimétrie

Des déterminations spectrophotométriques de l'aluminium sont basées sur la mesure de l'absorption de complexes moléculaires de l'aluminium absorbant dans la région d'UV/visible du spectre.

Ces méthodes sont sujettes à de nombreuses d'interférences par d'autres ions et par les matériaux organiques. Cependant ces méthodes sont encore employées pour déterminer des niveaux d'aluminium dans l'eau. La préparation de l'échantillon pour isoler l'aluminium de la matrice de l'échantillon est souvent longue.

Le pH a par ailleurs une grande importance dans la formation et l'extraction du complexe (Charlot, 1961).

La Spectrofluorimétrie

Cette technique utilise les propriétés d'absorption de la lumière par certaines molécules et réémission à une longueur d'onde différente. La molécule est soumise à un apport d'énergie sous la forme d'un rayonnement de fréquence et passe à un niveau d'énergie dit « excité ».

La molécule revient vers un état de vibration inférieur en perdant de l'énergie sous forme de chaleur puis à l'état fondamental en émettant un rayonnement de fluorescence dont l'énergie est mesurée (De Armas, 2002).

Un procédé d'injection en flux continu avec détection spectrofluorimétrique a été proposé pour la détermination de l'aluminium dans les eaux potables. La méthodologie d'écoulement est basée sur l'injection simultanée ou séquentielle de l'échantillon et de réactifs. La technique a été appliquée avec succès à la détermination de l'aluminium dans l'eau potable ayant des niveaux bas de minéralisation (De Armas, 2002).

La Fluorescence X

En fluorescence X, l'échantillon, présent en très faible quantité, est bombardé par un rayonnement X de haute énergie. L'interaction entre le rayonnement X et les atomes de l'échantillon fait passer ceux-ci dans un état excité instable. Le retour à l'état fondamental stable entraîne l'émission d'une fluorescence X caractéristique de l'élément. Ces rayons X sont comptés par un détecteur. Cette méthode très spécifique constitue une analyse qualitative et quantitative. Elles peuvent de localiser très précisément l'emplacement des dépôts d'aluminium dans une cellule ou un tissu. Cependant, elle reste peu utilisée car elle nécessite un équipement lourd.

La Spectrométrie d'absorption atomique en flamme

La sensibilité (de l'ordre du ppm) de cette technique et la température des flammes sont insuffisantes pour la détermination de l'aluminium (Costantini, 1991).

2.2. Spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

La première publication traitant du four de graphite a été publiée par L'vov en 1959 (L'vov, 1984 ; Slavin, 1984; Evans, 1997). Depuis, la spectrométrie par absorption atomique en four graphite (figures 9, 10 et 11) s'est avérée être une des techniques analytiques les plus sensibles pour la détermination d'un grand nombre d'éléments métalliques.

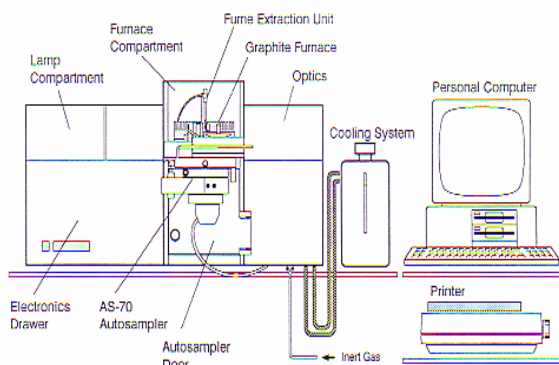


Figure 9 : Schéma d'un système de spectrométrie d'absorption atomique (modèle 4100 ZL de Perkin Elmer)



Figure 10 : Spectromètre d'absorption atomique Perkin-Elmer Zeeman modèle 3030 avec autoéchantillonneur

Si l'utilisation de l'outil analytique est relativement aisée, la standardisation des techniques ainsi que leur transférabilité est difficile, et les interférences nombreuses (Slavin, 1984). La sensibilité élevée permet d'utiliser très peu d'échantillons (Costantini, 1991).

2.2.1. Principe

La spectrométrie d'absorption atomique (figure 12) est une méthode d'analyse quantitative d'éléments (métaux et non-métaux) à l'état de traces ($< \text{ppm}$) basée sur la mesure de l'absorption d'un rayonnement de longueur d'onde déterminée (raie de résonance), par les atomes à l'état fondamental. L'intensité de la lumière initiale est diminuée d'une quantité proportionnelle à la concentration des atomes présents dans l'échantillon (Costantini, 1991).

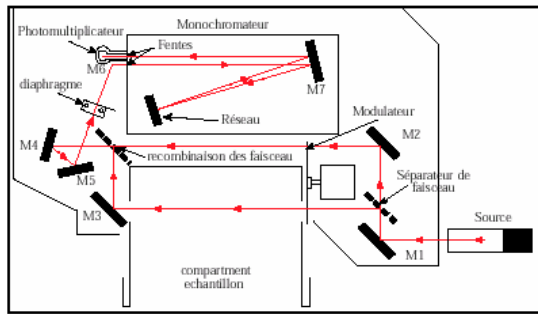


Figure 11 : Spectrophotomètre d'absorption atomique modèle 3030 de Perkin-Elmer

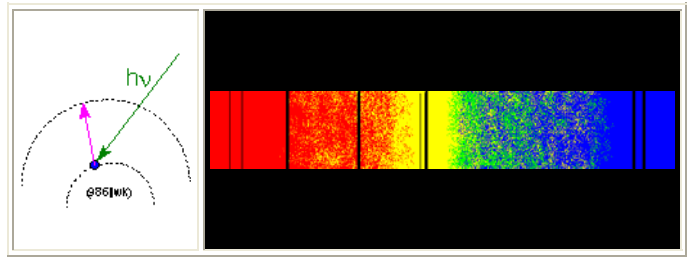


Figure 12 : Absorption d'un rayonnement de longueur

2.2.2. Appareillage

L'appareil est schématisé sur la figure 13 :

Un faible volume d'échantillon est introduit dans un tube graphite chauffé par effet Joule grâce à des électrodes ou contacts. Le four est balayé par un gaz inerte (en général argon) (Costantini, 1991) et est monté sur le trajet du faisceau lumineux produit par une source qui est en général une lampe à cathode creuse (Figure 14) dans laquelle la cathode est en aluminium (Costantini, 1991). Avec l'appareillage mis au point par l'Vov, l'échantillon, déposé sur une électrode, était préchauffé en utilisant un arc puissant (figure 15).

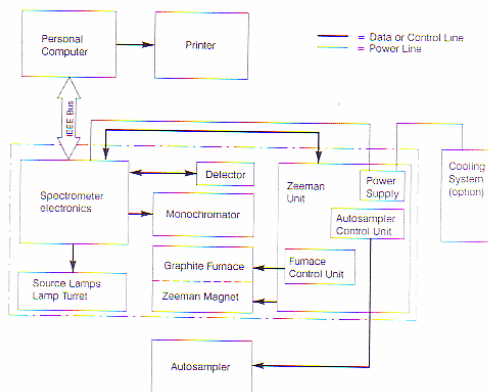


Figure 13 : Schématique générale d'une spectrométrie

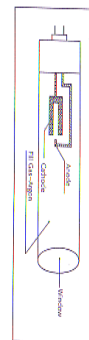


Figure 14 : Une lampe à cathode creuse (Costantini, 1991)

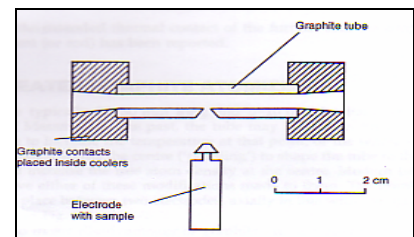


Figure 15 : Conception du four graphite de l'Vov (Evans, 1997)

Le tube graphite était de 30-50 millimètres de longueur, avec un diamètre interne de 2,5-5,0 millimètres et un diamètre externe de 6,0 millimètres. Les tubes étaient recouverts de tungstène ou de tantale pour retarder la diffusion de vapeur dans les pores du carbone. Le tube ne servait pas directement à l'atomisation mais simplement comme cellule empêchant la perte d'atomes. L'électrode sur laquelle était déposée l'échantillon était responsable de l'atomisation. L'atomiseur de l'Vov permettait l'obtention d'une excellente sensibilité mais était trop encombrant (Evans, 1997).

En 1967, Massmann décrit un four graphite sans électrode auxiliaire.

L'échantillon était introduit à la pipette directement dans un cylindre en carbone de 55 millimètres de long, et de diamètre interne de 6,5 millimètres, par l'intermédiaire d'un petit orifice de 2 millimètres de diamètre. La température du four pouvait atteindre 2600 °C en quelques secondes. Les volumes d'échantillon déposés allaient de 5 à 200 µl (Evans, 1997).

Les atomiseurs commerciaux actuels sont basés sur une conception plus simple et miniaturisée.

Les tubes, de type Massman ont en général 20-30 millimètres de long et 5-10 millimètres de diamètre. Le tube graphite est tenu en place par deux électrodes, axialement en conformité avec la source lumineuse, comme montré figure 16.

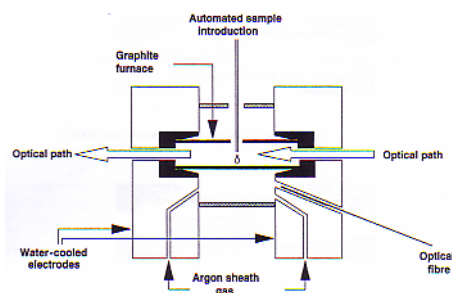


Figure 16: Conception moderne pour un four de graphite (Evans, 1997)

Le four est chauffé par une basse tension (habituellement 10 V) et un haut courant (jusqu'à 500 A). Pour une précision optimale la tension doit être très stable. Un temps de montée rapide à haute température est également nécessaire. Actuellement, les températures maximales obtenues vont jusqu'à 3000°C, et une température de 2500°C est atteinte en moins de 1 sec (Evans, 1997).

Le balayage gazeux de l'intérieur du four permet d'éliminer les déchets générés lors du programme thermique. Le balayage gazeux de l'extérieur du four protège le carbone de son auto-combustion à haute température en présence d'air (Evans, 1997).

L'atomiseur entier est refroidi en général par un circuit d'eau pour améliorer la précision et pour augmenter la vitesse de l'analyse.

Les échantillons liquides sont placés dans le four, par l'intermédiaire du trou d'injection au centre, en général à l'aide d'un échantillonneur automatique.

Certains fabricants proposent des tubes spéciaux permettant l'introduction d'échantillons pâteux ou solides. L'étape d'introduction de l'échantillon est habituellement la source principale d'imprécision et peut également être une source de contamination (Evans, 1997).

Le dépôt incorrect d'échantillon dans le four, et la position incorrecte du bout de l'échantillonneur automatique, sont aussi des facteurs responsables de problèmes pendant la distribution de l'échantillon (Costantini, 1991).

Le système de détection doit permettre la mesure d'un événement passager très rapide.

La correction simultanée automatique de fond est essentielle, car les problèmes non spécifiques d'absorption sont importants (cf paragraphe 2.2.4.2).

Grâce à la coïncidence des maxima des profils d'absorption et des raies d'émission et à leur finesse, nous savons que cette technique d'absorption atomique est très sélective. Elle n'est, en théorie, pas sujette à des interférences spectrales, mais l'intensité d'une raie, même monochromatique, peut être affaiblie par diffusion des particules ou être absorbée par des composés moléculaires présents avec les atomes. Si ce phénomène n'est pas corrigé, on fera une erreur (par excès) sur l'estimation des concentrations des atomes. Ces phénomènes de diffusion et d'absorption de fond sont particulièrement importants dans la technique du four

graphite et il est impératif de les corriger sinon les erreurs sur les concentrations seront considérables. Il existe actuellement trois techniques utilisées pour cette correction :

- la correction avec source D2 (lampe au deutérium)
- la correction Smith-Heiftje
- la correction par effet Zeeman

Les deux dernières étant généralement les plus efficaces. Elles sont basées sur le fait que la diffusion ou l'absorption de fond est non "structurée" et à peu près constante dans toute la bande passante du monochromateur, qui est très grande devant le profil d'absorption des atomes. Pour des atomes présents à la concentration, l'absorbance mesurée sera la somme de l'absorbance due aux atomes et de l'absorbance due à la diffusion ou à l'absorption de fond, ce qui provoque une erreur par excès (SPIN, 1999).

Les principes des différentes corrections sont exposés au paragraphe 2.2.4.2.

2.2.3. Les interférences

Les interférences les plus fréquentes sont spectrales et chimiques. Les interférences physiques sont peu importantes en spectrométrie d'absorption atomique électrothermique.

2.2.3.1. Les interférences spectrales

L'interférence spectrale se produit quand le chauffage de la matrice dans le four produit la volatilisation de substances qui induisent une absorption parasite du rayonnement recouvrant le signal analytique. Cette absorption, appelée non spécifique, est d'origine moléculaire ou est produite par l'action de sous-composés des molécules ou par un phénomène de dispersion de la lumière qui est plus important aux longueurs d'ondes basses. Ces interférences sont corrigées par les correcteurs de fond (Costantini, 1991).

2.2.3.2. Les interférences chimiques

Les interférences chimiques sont provoquées par la matrice qui interfère au moment de la formation de la vapeur atomique. Ces interférences sont corrigées par les modificateurs de matrice et les tubes à plateforme qui vont respectivement soit modifier la volatilité de l'analytique ou de la matrice, soit empêcher la formation de composés entre analyte et composés de la matrice à haute température (Costantini, 1991).

Les substances qui restent dans le tube après l'étape de carbonisation et qui interfèrent sur la production des atomes d'aluminium sont principalement les composés contenant du chlore et du soufre. En particulier, le chlore forme du chlorure d'aluminium volatil.

2.2.4. Paramètres à optimiser lors de la mise au point d'un dosage par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

Plusieurs problèmes peuvent se poser lors de la détermination de l'aluminium par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique dans les échantillons biologiques qui contiennent une grande variété de composés. Lors de la mise au point du procédé analytique pour la détermination de l'aluminium quelques étapes fondamentales doivent être considérées pour juguler les effets liés à la matrice (Bi et al., 2001 ; Costantini, 1991). Celles-ci incluent notamment le traitement de l'échantillon (cf. paragraphe 1.1.2), le programme thermique et les procédures d'étalonnage. Ces paramètres doivent en outre être optimisés en fonction de la nature de l'échantillon à doser. Ainsi les choix peuvent être différents lorsque, par exemple, le dosage va être réalisé dans un jus de fruit ou dans du lait.

2.2.4.1. Longueur d'onde (Constantini, 1991 ; Breuer, 2000 ; Slavin, 1984)

La longueur d'onde analytique (figure 17) la plus couramment utilisée est la raie à 309,3 nm. Une longueur d'onde secondaire à 396,2 nm permet un domaine de mesure plus important mais réduit la sensibilité d'environ 25%.

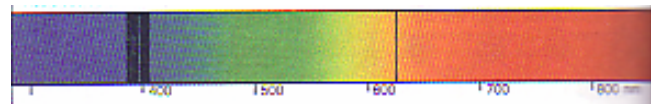


Figure 17 : Principales raies de l'aluminium

2.2.4.2. Correction de fond (SPIN, 1999).

➤ **La correction D2**

On utilise une lampe au deutérium qui émet un spectre continu assez intense dans l'UV (entre 190 et 500 nm). Les faisceaux des lampes D2 et de la lampe à cathode creuse de l'élément à doser vont traverser alternativement la cellule d'absorption (four graphite).

La lumière de la raie de travail émise par la lampe à cathode creuse est absorbée aussi bien par les atomes que par l'absorption "parasite", alors que l'intensité émise par la lampe au deutérium dont le spectre est continu, n'est pratiquement affectée que par l'absorption parasite. Elle présente aussi dans toute la bande passante du monochromateur, car les atomes ayant une bande d'absorption très faible devant cette bande passante, n'affectent pratiquement pas l'intensité de la source continue, ce qui permet d'écrire:

$$I_D = I_{0D} \exp(-k_D l)$$

et

$$I_c = I_{0c} \exp[-(k'_D + K_{0a}) l]$$

avec : I_{0d} = intensité de la source continue (D2) avant absorption.

I_D = intensité de la source continue après absorption.

I_{0c} = intensité de la source à cathode creuse avant absorption.

I_c = intensité de la source à cathode creuse après absorption.

k_D = coefficient d'absorption de fond (coefficient moyen sur toute la bande passante du monochromateur).

k'_D = coefficient d'absorption de fond sur le profil d'émission de la raie de travail.

K_{0a} = coefficient d'absorption atomique sur le profil d'émission de la raie de travail.

l = profil d'émission de la raie de travail.

La figure 18 suivante présente les profils d'absorption et d'émission dans la bande passante du monochromateur.

On voit que si on s'arrange pour que $I_{0d} = I_{0c}$ et si l'on mesure le rapport I_c / I_D , on retrouve la loi de Beer spécifique à l'absorption des atomes, à condition que $k_D \approx k'_D$ ce qui suppose que le coefficient "d'absorption" parasite soit constant sur toute la bande passante du monochromateur.

Mais si le coefficient d'absorption varie dans la bande passante du monochromateur (fond structuré par exemple) et si les intensités I_{0D} et I_{0c} sont trop différentes, la correction d'absorption non spécifique peut devenir inefficace.

➤ Correction par effet Zeeman

La correction du fond peut être obtenue en plaçant les atomes ou les molécules dans un champ magnétique. Pour les atomes, les raies ou les profils d'absorption se décomposent en plusieurs "composantes" appelés quelquefois multiplets.

L'observation sur la raie émise par un métal excité dans un champ magnétique intense soit perpendiculairement au champ magnétique, soit parallèlement montre dans une direction perpendiculaire au champ, une décomposition de la raie en trois composantes :

- Une composante π à la même longueur d'onde (non déplacée) et polarisée parallèlement au champ.
- Deux composantes σ déplacées de part et d'autre de la composante π , le déplacement étant proportionnel à l'induction B , de même intensité (moitié de celle de π) et polarisées perpendiculairement au champ dans une direction parallèle au champ magnétique, on ne voit que les deux composantes σ , polarisées circulairement, la composante π ayant disparue.

Les signaux analysés obtenus avec l'effet de Zeeman sont présentés dans la figure 19

C'est l'effet Zeeman "normal".

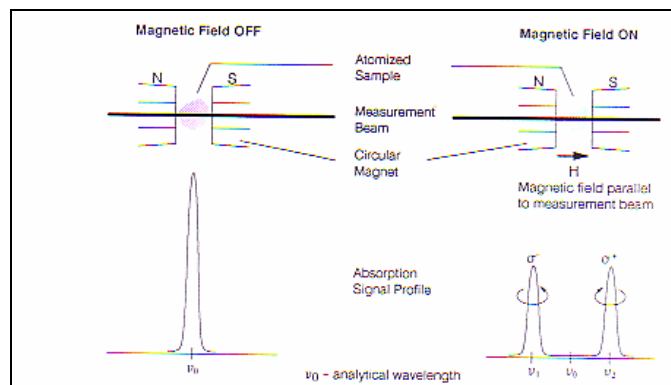
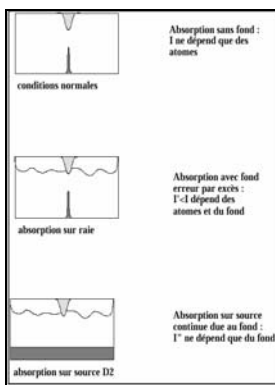


Figure 18 : Les profils d'absorption et d'émission dans la bande passante du monochromateur **Figure 19 : Signaux analysés obtenus avec l'effet de Zeeman**

2.2.4.3. Nature du four

Les trois inconvénients principaux du graphite sont sa porosité, sa tendance à la formation de carbure et sa relative faible longévité. Pour limiter la diffusion à travers le tube de graphite, on y insère un revêtement de tantale qui sera plus tard, remplacé par un revêtement de graphite pyrolytique, obtenu en chauffant les tubes dans une atmosphère de méthane. Quelques fabricants produisent également les tubes pyrolysés dans la masse (TPC). D'autres matériaux plus exotiques tels que le carbone vitreux ont été également employés dans la fabrication des tubes mais sont peu répandus (Evans, 1997), (voir figures 20, 21).

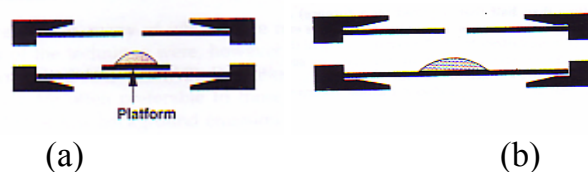
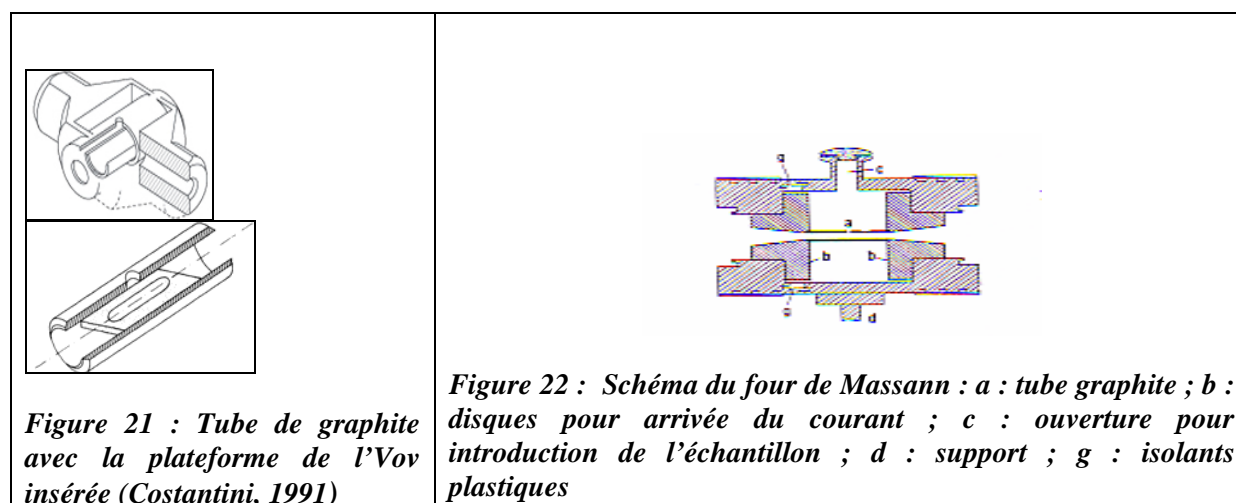


Figure 20 : Schématique des tubes a : tube avec plateforme ; b : tube sans plateforme

L'introduction d'une plateforme de l'Vov (figure 22) dans le tube modifie le processus d'atomisation de l'échantillon déposé sur une plateforme pyrolytique est insérée dans le tube de graphite et est exclusivement chauffée par le rayonnement de la paroi du tube.



En conséquence, la plateforme est chauffée plus lentement que le tube, la vapeur atomique de l'aluminium est produite à une température relativement élevée et constante, et le signal analytique est réellement proportionnel au nombre d'atomes (Constantini, 1991 ; Pinta, 1979). En résumé, la nature du tube est variable, entre carbone, carbone pyrolytique, revêtu de tantale ou fait de tantale pur. La forme est également variable dans le but d'éviter une diffusion du métal gazeux (Evans, 1997 ; Pinta, 1979 ; Slavin, 1984).

D'autre type de tubes existent : les tubes pyrolytiques type cuvette, ou une tasse type cuvette. Dans ce type de tubes, les cuvettes de graphite sont des matériels consommables. Elles doivent être surveillées pour l'usage et devraient donc être remplacées une fois sont portées dehors. Lorsque les cuvettes se détériorent, la répétabilité devient basse, donc les cuvettes doivent être échangées. La vie des cuvettes dépend de facteurs telle que la température, l'heure, et l'état de pulvérisation d'échantillon. La figure (23) montre les expositions quand il est temps de remplacer les cuvettes de graphite. Une inspection visuelle indiquera qu'il est temps de remplacer les cuvettes, quand la surface glacée est devenue mate ou quand la cuvette est devenue plus mince (Hitachi, 1991).

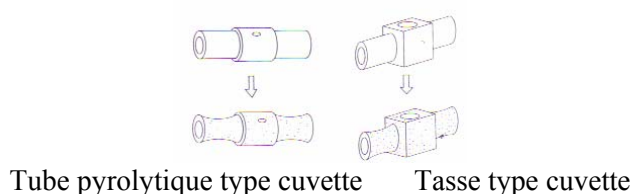


Figure 23 : Schématique des cuvettes des graphites (l'état des nouvelles cuvettes, puis quand il faut les remplacés)

2.2.4.4. Programme thermique

Le programme comprend successivement cinq phases. Les trois premières sont à optimiser en fonction de l'analyte et de la matrice (figure 24).

La phase de désolvation est réalisée à une température comprise entre 90 et 120°C pendant 20 à 90 secondes. La matrice biologique est ensuite détruite sélectivement, sans perte de l'élément à doser. Dans le cas de l'aluminium, la température maximale compatible est de 1500-1600°C. La troisième phase est l'atomisation de l'échantillon, qui nécessite le maintien pendant 1 à 5 secondes d'une température très élevée comprise entre 2600 à 2800°C. Les atomes vont alors absorber les radiations et la décroissance de l'intensité lumineuse va être

fonction de la concentration atomique de l'aluminium (Costantini, 1991; Slavin, 1984 ; Evans, 1997).

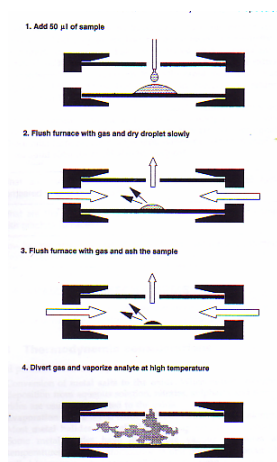


Figure 24 : Programme thermique typique de chauffage pour un four graphite (Evans, 1997)

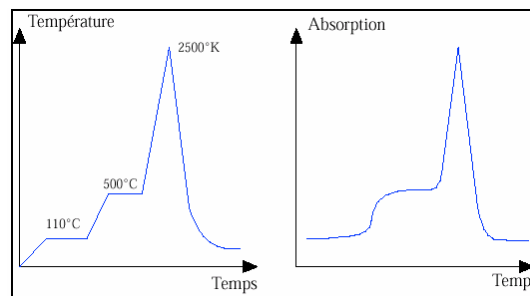


Figure 25 : Programmation de température du four

La programmation (choix des températures, rampes thermiques, durée, débit et nature des gaz internes) de chacune de ces étapes est une opération essentielle dans l'élaboration des méthodes analytiques (figure 25).

➤ Séchage ou désolvation :

Durant la phase de séchage, le solvant doit être éliminé sans éclatement du dépôt. Une augmentation trop rapide de la température pendant cette étape peut avoir comme conséquence une pulvérisation de l'échantillon à l'intérieur du tube, source de mauvaise précision.

➤ Calcination :

L'étape de carbonisation doit complètement enlever ou détruire la matrice organique par pyrolyse et les composants volatils de la matrice, mais éviter toute perte de l'analyte (Evans, 1997).

Un choix judicieux de la durée et de la température, est capital et évite en même temps les dépôts de carbone sur la paroi ou la plateforme. Ces dépôts vont interférer avec les mesures suivantes et sont responsables d'absence de reproductibilité. Pour définir la température et la durée optimale de cette étape, il est recommandé d'effectuer une étude du profil thermique (figure 26). Un mauvais choix peut réduire considérablement la sensibilité.

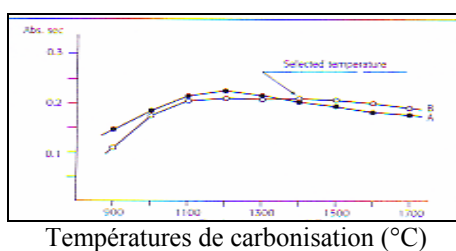


Figure 26 : Effet de la température de carbonisation sur le signal d'absorption de l'aluminium. (Costantini, 1991)

➤ **Atomisation :**

La température d'atomisation habituellement choisie est la température la plus basse permettant l'obtention d'un pic le plus précoce et étroit possible. Le même procédé que celui utilisé pour définir la température de calcination est utilisé pour trouver la température optimale d'atomisation. Il ne sert à rien de chauffer plus car les températures élevées entraînent une dégradation rapide des tubes. Des températures trop basses réduisent la sensibilité. En raison de son caractère réfractaire, l'atomisation de l'aluminium se produit à une température plus haute que celle nécessaire pour d'autres métaux.

Le débit gazeux interne peut être stoppé pendant l'atomisation pour empêcher la dilution et augmenter la sensibilité de l'analyse (Evans, 1997).

➤ **Nettoyage :**

Une étape brève à haute température permet d'éliminer les composants réfractaires et limite les effets mémoire.

➤ **Refroidissement :**

Cette étape permet un retour à basse température et autorise l'introduction d'un nouvel échantillon.

2.2.4.5. Gaz : nature du gaz, gaz alternatif

Le four est purgé avec un gaz inerte, habituellement l'argon. L'argon, avec une petite addition de méthane, est également employé pour fournir un revêtement pyrolytique continu. L'azote peut être utilisé mais peut réagir chimiquement avec certains éléments, par exemple le titane, le vanadium, le baryum, et l'aluminium (des nitrures extrêmement réfractaires sont formées). En outre, le taux de diffusion de l'argon est moindre. Ce dernier effet signifie que l'on observe habituellement des signaux légèrement plus grands en utilisant l'argon.

Le gaz interne peut être changé en gaz alternatif tel que l'oxygène ou l'air pour une incinération (minéralisation) plus efficace des matériaux organiques et ainsi empêcher les dépôts possibles du carbone résiduel.

Le tableau 19 suivant montre les spécifications des gaz utilisées d'après Perkin-Elmer.

Gaz	Argon	Azote	Alternes
Pureté	99,996 %	99,996 %	Particule libre Eau libre
Pression	3,5 bar ± 10% 50,7 psi ± 10% 350 kPa ± 10%	3,5 bar ± 10% 50,7 psi ± 10% 350 kPa ± 10%	3,5 bar ± 10% 50,7 psi ± 10% 350 kPa ± 10%
Ecoulement Max	600 ml/min	600 ml/min	600 ml/min

Tableau 19 : Spécifications des gaz

Il est recommandé, particulièrement quand de l'oxygène ou de l'air est employé comme gaz alternatif, de purger le tube de graphite avec l'argon dans une étape de programme additionnelle avant que la température ne soit augmentée pour la phase d'atomisation. En effet, si le tube graphite est chauffé à la température d'atomisation avec une grande quantité résiduelle d'air ou d'oxygène restant, la durée de vie se raccourcira ou il prendra feu.

2.2.4.6. Mesure de l'aire ou de la hauteur de pic

L'utilisation de la hauteur maximale du pic d'absorption est très restrictive. L'intégration de la surface totale du pic d'absorption ainsi que l'utilisation d'un tube à plateforme permet de réduire considérablement les risques d'erreur qui sont corrélés à la variation de température d'atomisation des différentes formes chimiques de l'élément ainsi qu'au vieillissement du graphite au cours des mises à feu (Evans, 1997).

2.2.4.7. Modificateur de matrice

L'utilisation de nitrate de magnésium ralentit la vaporisation de l'aluminium et permet d'employer une température de carbonisation plus élevée donc une meilleure dégradation de la matrice avant vaporisation.

L'addition d'acide nitrique permet une meilleure carbonisation de l'échantillon.

Ajouter un détergent, tel que Triton-X 100 (0,05%), améliore la qualité du dépôt et du séchage et donc la précision.

Le rapport de dilution est fonction de la concentration en aluminium dans l'échantillon. Pour cette raison, la dilution doit être effectuée de sorte que la concentration demeure dans le domaine de mesure.

2.2.4.8. Volume du dépôt

Cette méthode a un avantage particulier car elle consomme peu de solution. En effet, une seule goutte d'échantillon peut suffire pour le dosage.

Le volume d'échantillon est compris généralement entre 5 et 25 μl . Ce volume dépend de la géométrie du four (Pinta, 1979).

2.2.4.9. Procédures de calibrage

En ce qui concerne la méthode de calibrage, certains auteurs affirment que le calibrage aqueux externe est possible alors que d'autres ont démontré la nécessité d'employer la méthode de calibrage par ajouts dosés qui permet de calibrer en iso-milieu. Cependant, la réponse analytique peut également changer selon l'échantillon et notamment son rapport de dilution de l'échantillon. Il est donc parfois nécessaire d'avoir recourt à un calibrage par ajouts dosés systématiques.

2.3. Spectrométrie de masse plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma –Mass Spectrometry, ICP-MS)

Cet appareil permet une analyse multi-élémentaire rapide et précise d'échantillons en solution. Cette technique possède des limites de détection très basses (de l'ordre de 0,01 à 0,1 ppb) variant selon les éléments et les matrices.

Cette technologie consiste en une torche plasma à couplage inductif (ICP) couplée à un système de détection, un spectromètre de masse quadripolaire (MS). Le plasma à couplage inductif permet de générer des ions ensuite détectés par le spectromètre de masse. L'argon est utilisé comme gaz plasmagène car il a un potentiel d'ionisation élevé. Le schéma de principe est montré en figure (27).

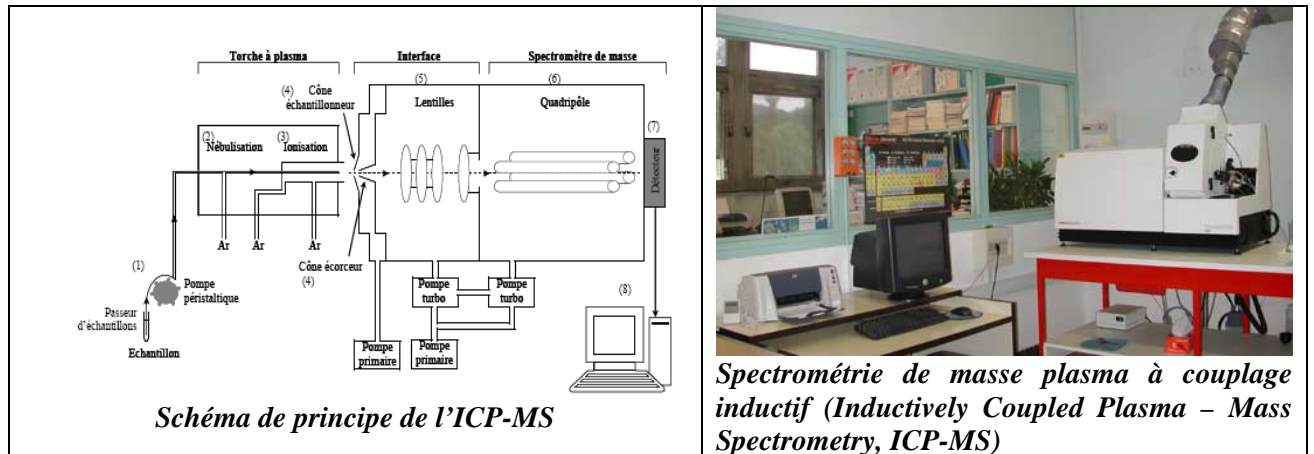


Figure 27 : Schéma de principe et photographie de l'ICP-MS

L'analyse des échantillons par ICP-MS peut être divisée en quatre étapes : introduction-nébulisation, ionisation, séparation en masse, détection.

L'introduction de l'échantillon liquide dans l'ICP-MS est réalisée grâce à un passeur d'échantillons automatique (type AS 90) couplé à une pompe péristaltique (1). L'échantillon est envoyé dans un nébuleur qui le pulvérise en un aérosol de fines gouttelettes (2). La chambre de nébulisation à impact, qui suit le nébuleur, est refroidie par effet Peltier (environ 5°C) et permet d'effectuer un tri des gouttelettes les plus fines. L'aérosol ainsi formé est ensuite envoyé par un courant d'argon gazeux dans la torche à plasma d'argon (12 L min^{-1}) à très haute température (entre 6 000 et 10 000°C) (3). La température élevée du plasma conduit à la complète ionisation de la plupart des éléments. Les ions produits par la source ICP sont pompés dans une interface à travers l'ouverture de deux cônes en nickel (échantillonneur et écorceur, (4) par un système de vide différentiel. Puis, les ions du plasma sont accélérés vers un ensemble de lentilles électrostatiques permettant de focaliser le faisceau d'ions (5) et de le transporter vers le filtre de masse quadripolaire (6). Celui-ci est composé de quatre barreaux diamétralement appariés auxquels est appliquée une tension. La fréquence appliquée au quadripôle, définie par la sélection des isotopes de l'élément à analyser, détermine un seul rapport « masse de l'ion sur sa charge » (m/z). Le rapport m/z de l'ion à doser présente une trajectoire stable dans le spectromètre et atteint la sortie. Un détecteur d'ions (7), placé à la sortie du quadripôle, enregistre alors les ions transmis. L'aluminium est déterminé avec les isotopes. L'enregistrement de la détection ICP-MS est réalisé par l'interface PlasmaLab (Thermo Electron Corporation) (8).

PARTIE 2

ETUDE EXPERIMENTALE

OBJECTIFS DES TRAVAUX

L'aluminium, comme nous l'avons vu dans la partie précédente est un métal très répandu dans la nature qui peut être impliqué dans l'apparition de plusieurs pathologies. Son utilisation très répandue dans l'industrie agro-alimentaire suggère que le risque toxique via les ustensiles de cuisine est faible. Toutefois, quelques études ont montré que ce risque était réel.

L'objectif de notre travail a été d'étudier quelle quantité d'aluminium était capable de migrer dans les aliments, lors de leur stockage, ou de leur cuisson.

Les objectifs secondaires ont consisté :

- à comprendre, par des tests in vitro sur solutions pures quelles étaient les molécules et les conditions qui influent sur ce transfert de l'aluminium dans les aliments.
- à évaluer l'impact de la matrice alimentaire sur la quantité d'aluminium relarguée à partir d'ustensiles de cuisine utilisés pour la conservation ou la cuisson des aliments.
- à réaliser une comparaison du relargage d'aluminium de casseroles provenant de différents pays donc de différentes constitutions et qualité, dans différentes conditions plus ou moins répandues.
- à évaluer si cette quantité relarguée pouvait présenter un risque potentiellement toxique pour l'Homme.
- à faire un modèle pour étudier les différentes conditions réagissant sur le transfert de l'aluminium.

Notre travail sera divisé en trois chapitres.

Le premier chapitre a eu pour but d'étudier, le relargage de l'aluminium lors de la préparation des aliments.

L'objectif de ce chapitre, est d'évaluer, dans des conditions standardisées, la quantité d'aluminium libérée à partir du contenant lors de la cuisson et de la conservation des aliments. Plusieurs aliments ont été testés en fonction de leur composition en molécules susceptibles de chélater l'aluminium.

Le deuxième chapitre concerne l'étude de l'influence de différents chélateurs sur la mise en solution de l'aluminium en milieu simple.

L'objectif de ce chapitre, est de déterminer, à l'aide de tests standardisés, les effets de la concentration, de la température, de la nature des molécules, de la forme chimique, du temps d'ébullition, et des ébullitions successives, sur la quantité d'aluminium mise en solution.

Le troisième chapitre concerne l'étude de la modélisation du transfert de l'aluminium.

L'objectif de ce chapitre, de faire un modèle pour la détermination des effets de la concentration, de la température, et de la forme chimique, de l'agitation, de la pH et de la vitesse de réaction.

Les résultats de ces travaux, nous permettront d'identifier d'éventuelles habitudes à risque et de proposer si nécessaire des recommandations concernant l'utilisation des ustensiles de cuisine en aluminium.

1^{ER} CHAPITRE

RELARGAGE DE L'ALUMINIUM DANS LES ALIMENTS LORS DE LEUR PREPARATION – INTERACTION CONTENANT - CONTENU

INTRODUCTION

L'aluminium est le métal le plus utilisé dans l'industrie, surtout dans la fabrication des ustensiles de cuisine à usage domestique ou professionnelle. L'aluminium est souvent présent dans la restauration collective, la préparation des aliments emballés pour les services fast-food, ou la production d'aliments précuisinés conservés et stockés (Grinberg, 2003 ; EAA, 2001 ; Intexalu Industries, 1997 ; Rao & Rao, 1995 ; Tennakone *et al.* 1987 ; Trapp *et al.*, 1981 ; Nagy *et al.*, 1994 ; Buclez, 1997).

L'objectif de ce chapitre est de déterminer quelle quantité d'aluminium est capable de migrer dans les aliments, lors de leur conservation, ou de leur cuisson dans des conditions standardisées. En effet, la matrice alimentaire contient de nombreux composants dont les actions vont être antagonistes lors de la dissolution de l'aluminium.

Nous allons également évaluer si cette quantité relarguée peut présenter un risque potentiellement toxique pour l'Homme. Plusieurs aliments ont été testés en fonction de leur composition en molécules susceptibles de chélater l'aluminium.

Ce chapitre sera divisé en sept parties.

- 1 - Choix des aliments
- 2 - Protocole expérimental
- 3 - Influence de la conservation et de la cuisson dans les barquettes
- 4 - Essais de cuisson en barquette : Pulco citron vert
- 5 - Influence de la cuisson dans les casseroles
- 6 - Comparaison du relargage d'aluminium dans les aliments à partir de casseroles en aluminium de différentes qualités (différents pays)
- 7 - Discussion des résultats

1. CHOIX DES ALIMENTS

Nous avons choisi nos aliments en tenant compte de leur composition en molécules susceptibles de solubiliser l'aluminium, de leur pH, ainsi que de leur fréquence de consommation. En croisant ces multiples facteurs, nous avons retenu trois catégories d'aliments. Les aliments étudiés sont le jus de citron (jus de citron vert concentré commercialisé et jus de citron préparé à partir de citrons entiers), les épinards, des produits laitiers (lait et fromage blanc).

1.1. JUS DE CITRON

1.1.1. Jus de citron vert concentré

Le jus de citron vert est un produit de la marque Pulco® (Bordeaux, France). Il est composé d'eau, de jus de citron vert à base de concentré (40%), et de pulpe de citron (5%). L'acidifiant est l'acide citrique. Il contient des extraits naturels de citron vert, et des extraits naturels végétaux. Le colorant est le E141.

L'analyse moyenne pour 100 g de ce produit montre une valeur énergétique de 164,1 kJ (39,3 kcal), 0,16 g de protéines, 5,8 g de glucides dont 5,8 g est de sucres, 0,1g de lipides dont <0,1g d'acides gras saturés, < 0,2 g de fibres alimentaires et 0,0005 g de Sodium.

1.1.2. Jus de Citron préparé au laboratoire

Le citron utilisé dans notre étude est d'origine de Beniajan (Murcia, Espagne).

Parmi les aliments que nous avons étudiés le citron contient, selon la table de compositions des aliments de Souci *et al.* (1989), les molécules suivantes.

Molécule	Concentration (mg/100g)
Acide acétique	-
Acide ascorbique	53
Acide butyrique	-
Acide citrique	4920
Acide lactique	-
Acide malique	-
Acide Oxalique	-
Acide succinique	-
Arginine	42
Histidine	10

Tableau 20 : Concentration des molécules retenues à l'étude selon la table de compositions des aliments de Souci *et al.* (1989) dans le citron

Nous avons voulu étudier ce produit car le jus de citron est couramment utilisé dans les recettes de cuisine domestique (exemple le poisson citronné emballé dans du papier d'aluminium et cuisiné dans le four à une température de 200°C à 300°C) ainsi que dans les préparations culinaires industrielles. Il est consommé froid ou chaud.

Le composant essentiel du jus de citron est l'acide citrique qu'il soit sous forme d'extraits naturels ou chimiques, or l'acide citrique est un chélateur très important de l'aluminium. En

effet, il est capable sous sa forme acidifiée et surtout salifiée d'en solubiliser des quantités très importantes.

Un agent chélateur est un corps qui a la propriété de se lier fortement et de manière plus ou moins spécifique à un ion positif bivalent et trivalent (notamment métallique) avec lequel il forme un composé (ou *chélate*) dans lequel l'atome central est lié aux atomes voisins par au moins deux liaisons en formant une structure annulaire. Le processus de la chélation est donc la fixation d'ions positifs par un chélateur.

1.2. EPINARDS

Les épinards utilisés dans cette étude sont des épinards naturels frais, produits en France. L'épinard est un légume-feuille très riche en eau (92%) et très pauvre en glucides, protéines et lipides, ce qui en fait un légume peu calorique au même titre que les haricots verts par exemple (20 kcal/100g). En revanche, son intérêt nutritionnel réel s'exprime à travers sa richesse en caroténoïdes (lutéine), en vitamines C, et en B9 (acide folique). Associées à du sélénium en quantité intéressante (0,018 mg/100g) et grâce à une forte teneur en fibres, les épinards renforcent le système immunitaire par leurs actions antioxydante et stimulante. Les deux inconvénients de l'épinard sont sa richesse en acide oxalique, 500mg/100g et en acide urique, 70 mg, l'épinard est donc déconseillé aux gouteux et aux porteurs de calculs rénaux (oxalique ou urique). L'épinard contient également des quantités élevées de nitrates 100mg/100g (Dukan, 1998).

Parmi les aliments que nous avons étudiés l'épinard contient, selon la table de compositions des aliments de Souci *et al.* (1989), les molécules suivantes.

Molécule	Concentration (mg/100g)
Acide acétique	3,55
Acide ascorbique	52
Acide butyrique	-
Acide citrique	23,56
Acide lactique	9,2
Acide malique	42,46
Acide oxalique	442
Acide succinique	12
Arginine	130
Histidine	53

Tableau 21 : Concentration des molécules retenues à l'étude selon la table de compositions des aliments de Souci *et al.* (1989) dans l'épinard

D'après le tableau (21), l'épinard contient 442 mg/100g d'acide oxalique qui peut solubiliser des quantités importantes d'aluminium sous sa forme acidifiée ou salifiée (vérifié par les résultats obtenus dans le deuxième chapitre).

1.3. LAIT

Le lait utilisé dans l'étude est du lait demi écrémé stérilisé de marque Cedillac® (Lyon, France) UHT, ce lait contient 1,5% de matières grasses. Parmi les aliments que nous avons étudiés le lait contient, selon la table de compositions des aliments de Souci *et al.* (1989), les molécules suivantes.

Molécule	Concentration (mg/100g)
Acide acétique	-
Acide ascorbique	1,7
Acide butyrique	120
Acide citrique	210
Acide lactique	-
Acide malique	-
Acide oxalique	-
Acide succinique	-
Arginine	120
Histidine	89

Tableau 22 : Concentration des molécules retenues à l'étude selon la table de compositions des aliments de Souci *et al.* (1989) dans le lait

Nous avons retenu le lait car c'est un produit liquide, très largement consommé par l'homme et surtout les enfants. Ce tableau 22 montre que le lait contient plusieurs molécules chélatrices de l'aluminium.

1.4. FROMAGE BLANC

Le fromage blanc utilisé dans l'étude est le fromage blanc nature, produit de marque MANIE NOVA (Maronne, France), contenant 40 % de Matières Grasses. Il contient en outre du lait écrémé, de la crème, des ferments lactiques, de la présure, papier traité E202 (conservateur).

Parmi les aliments que nous avons étudiés le fromage contient, selon la table de compositions des aliments de Souci *et al.* (1989), les molécules suivantes.

Molécule	Concentration (mg/100g)
Acide acétique	-
Acide ascorbique	trace-0,5
Acide butyrique	450-1150
Acide citrique	-
Acide lactique	(88-720)
Acide malique	-
Acide oxalique	-
Acide succinique	-
Arginine	(800-1650)
Histidine	(700-1020)

Tableau 23 : Concentration des molécules retenues à l'étude selon la table de compositions des aliments de Souci *et al.* (1989) dans le fromage blanc.

Nous avons choisi d'étudier ce produit alimentaire car c'est un produit de consommation courante dont les propriétés physico-chimiques et le métabolisme varient très largement par rapport au lait. Ce tableau montre que le fromage blanc contient plusieurs molécules chélatrices de l'aluminium, et notamment l'acide lactique qui est capable comme nous allons le voir dans notre deuxième chapitre de solubiliser des quantités importantes d'aluminium.

2. PROTOCOLE EXPERIMENTAL

2.1. MATERIEL

Nous avons utilisé différents matériels en fonction des aliments.

A – Couteau titane : Nous avons utilisé un couteau en titane pour éviter d'avoir des contaminations ou trace d'aluminium, le couteau a été utilisé pour éplucher les citrons.

B – Broyeur : Pour écraser les produits alimentaires, nous avons utilisé un cutter mélangeur de marque Dito SAMA modèle K55, (Aubusson, France) d'une capacité de 5,5 litres, équipé d'un bol en acier inox recouvert de téflon, et équipé de couteaux en titane dans le but de ne pas apporter de contamination par l'aluminium lors de la préparation des aliments
Le bol a été téflonné par un téflon sans métal 250-380 AXN par la société Sappi (Vaulx en Velin, France). Sa couleur est noire, anti-adhérente pour une utilisation alimentaire. Ses couteaux ont été façonnés en titane par la société Entreprise de mécanique et d'outillage (Thiers, France).

C – Eprouvettes : les éprouvettes en polypropylène sont utilisés pour mesurer les volumes pendant la préparation.

D – Sachets plastique : les sachets utilisés pour la conservation des aliments sont des sachets en plastique transparent stérile Simport® CS/500 (11,4 x 23 cm) (Beloeil, Canada).

E – Barquettes : Nous avons utilisé dans notre études des barquettes en aluminium, petit modèle de 0,5 L avec des couvercles en carton Apta® (Pierrelate, France). Ces barquettes sont fabriquées pour le contact alimentaire en vue de la congélation, de la cuisson au four traditionnel, ou au four micro-ondes.

F - Congélateur : à -20 °C.

2.2. NETTOYAGE DU BROEUR ET DES COUTEAUX ENTRE DEUX MANIPULATIONS

Après chaque broyage, le bol du broyeur et les couteaux sont décontaminés de la manière suivante:

Le maximum de résidu alimentaire est éliminé à l'aide d'une spatule.

Les couteaux sont ensuite recouverts d'une solution de Triton X100 1 g pour 100 ml d'acide chlorhydrique 0,05M et le broyeur est mis en marche durant 1 minute. Le bol et les couteaux sont rincés à l'eau désionisée. Cette opération est renouvelée deux fois. La décontamination est poursuivie en recouvrant les couteaux d'une solution d'EDTA 1g.L⁻¹. Le broyeur est mis en marche durant 1 minute. Le bol et les couteaux sont rincés à l'eau désionisée. Cette opération est également renouvelée 2 fois.

L'absence d'aluminium est vérifiée dans la solution d'EDTA ayant été utilisée au 3^{ème} rinçage.

2.3. PREPARATION DES ALIMENTS

Nous avons préparé tous les échantillons dans une salle blanche de classe 1000 pour éviter toute contamination. Nous allons expliquer ci-dessous les étapes de préparation des aliments avant la mise en congélation.

2.3.1. Citron

Nous avons lavé les citrons avec de l'eau distillée. Puis nous avons épluché les citrons avec le couteau en titane, ensuite nous avons coupé chaque citron en 8 parties.

Nous les avons ensuite broyés durant 5 minutes à 3000 tr/min.

Nous avons réparti le jus de citron produit par fraction de 130 ml dans des sachets et des barquettes à l'aide d'une éprouvette.

2.3.2. Epinards

Nous avons lavé les feuilles d'épinards avec de l'eau distillée puis nous les avons égoutté. Les feuilles ont été ensuite transférées dans le broyeur préalablement nettoyé durant 5 minutes à 3000 tr/mn.

Nous avons réparti cette préparation par fraction de 300 g dans des sachets ou des barquettes.

2.3.3. Fromage blanc

Nous avons mélangé le fromage blanc à l'aide d'une cuillère décontaminée pour avoir une homogénéité du produit.

Nous avons réparti le fromage blanc par fraction d'environ 164 g dans des sachets et des barquettes.

2.4. IDENTIFICATION ET MISE EN CONGELATION

Barquettes et sachets ont été identifiés avec le nom de l'aliment, la date de mise en congélation, le poids ou le volume exact, et un N° d'identification. Ils ont été placés au congélateur à $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant deux ans.

2.5. METHODE DE MESURE

La minéralisation par voie humide étant impossible, nous avons utilisé la minéralisation par voie sèche à une température de $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Le séchage a été réalisé à une température de $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nous avons recherché les sources de contamination qui peuvent être de différentes origines: soit les tubes sont insuffisamment décontaminés avant utilisation ; soit le verre libère de l'aluminium ; soit l'étuve est contaminée ; soit de l'aluminium est libéré par les briques réfractaires du four à moufle. Se reporter à l'annexe 1 et 2. Pour plus de détails sur les mises au point de la méthode de mesure.

3. INFLUENCE DE LA CONSERVATION ET DE LA CUISSON DANS LES BARQUETTES

3.1. MATERIEL ET METHODE

3.1.1. Matériel

Nous avons utilisé les matériels suivants :

- Balance de précision Mettler
- Creusets avec couvercles en silice translucide de 50 ml (50 mm de hauteur x 50 mm de diamètre, Fisher Scientific Labosi, Elancourt, France)
- Cuillère fabriquée en plastique
- Pastettes stériles à usage unique en polyéthylène
- Etuve, four à moufle
- Tubes stériles de 5 ml en polypropylène

3.1.2. Décontamination du matériel

Les coupelles en quartz, leur couvercle et les cuillères à pesée en plastique sont rincées à l'eau désionisée. Elles sont ensuite placées dans un bain d'EDTA 1g.L^{-1} puis soniqués durant 15 minutes. Chaque pièce est rincée abondamment à l'eau. Ces deux opérations sont renouvelées une fois. Le matériel est ensuite séché à l'abri des poussières. L'absence de contamination en aluminium est vérifiée sur la seconde solution d'EDTA utilisée lors de la décontamination.

3.1.3. Principe du test

Le travail a été fait en salle blanche et utilise un sachet et une barquette en aluminium dont le contenu est décongelé à température ambiante.

De façon à obtenir la concentration en aluminium du produit, nous avons réalisé deux prélèvements d'environ 1 g de produit alimentaire précisément pesé dans le sachet et nous les avons placés dans deux coupelles de minéralisation (échantillons témoins).

De façon à étudier l'effet de la conservation, nous avons prélevé neuf échantillons avec une cuillère en plastique préalablement décontaminée d'une quantité précisément pesée d'un poids d'environ 1 g en surface, vers le bord et vers le fond de la barquette. Ces échantillons ont été placés dans des coupelles à minéralisation en vue de la détermination de l'aluminium. Nous avons refermé la barquette et l'avons pesée.

Nous avons mis le reste de la barquette avec son couvercle dans l'étuve préchauffée à 230°C durant précisément 15 minutes. La température retenue correspond à la température la plus utilisée pour la cuisson des aliments, la durée de 15 minutes est suffisante pour réchauffer le contenu de la barquette en aluminium.

A la sortie de l'étuve, la barquette a été laissée sur la paillasse pour refroidir, précisément durant dix minutes, puis a été pesée afin d'obtenir le poids en tenant compte de la perte d'eau pendant la cuisson.

Des prélèvements similaires à ceux décrits pour tester l'influence de la conservation ont été fait avec une cuillère en plastique décontaminée pour tester l'effet du chauffage dans les barquettes.

Pour les épinards, en raison de la dissociation en deux phases (feuilles et liquide), des prélèvements ont été réalisés selon le schéma suivant

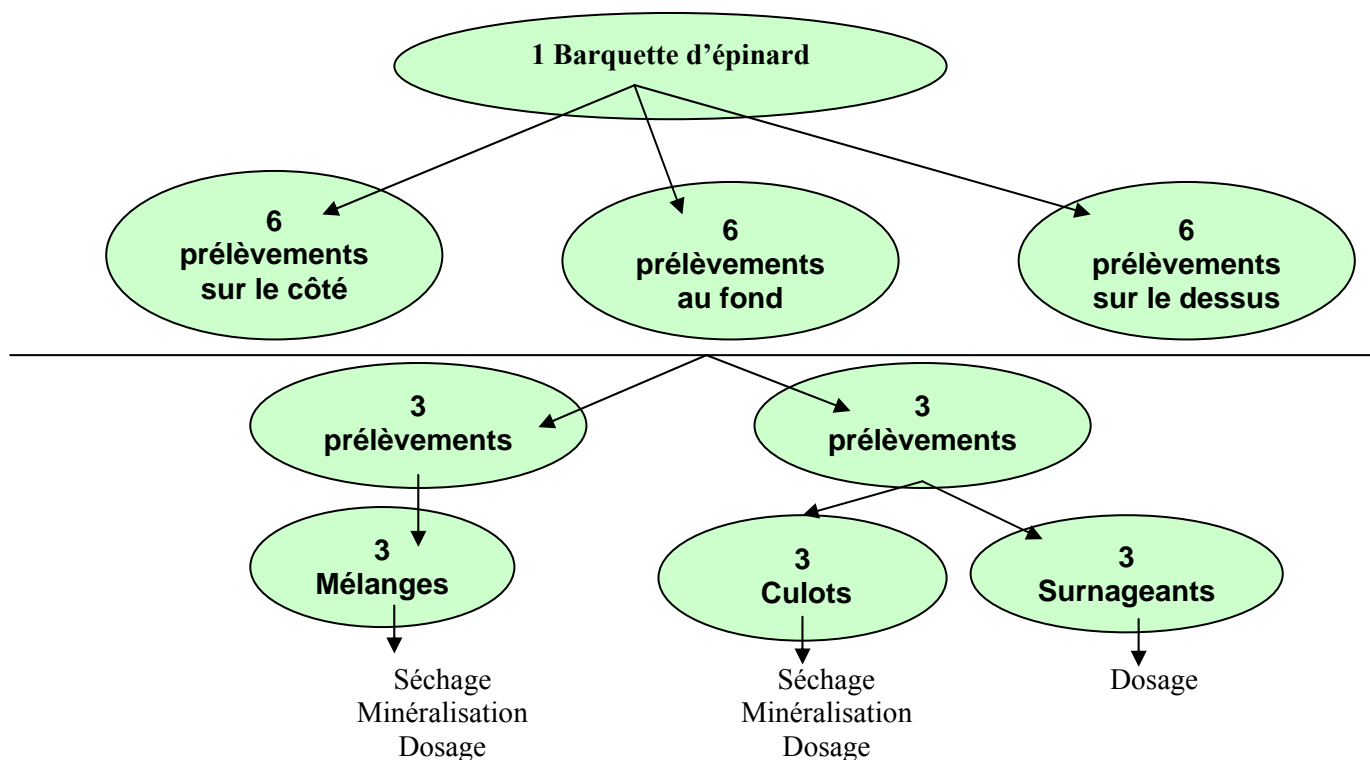


Figure 28 : Schéma des prélèvements pour les épinards

Comme dans la première partie de nos travaux, chaque test a été répété au moins deux fois.

3.1.4. Dosage de l'aluminium

Chaque série de dosage est composée des deux échantillons témoins, des échantillons à tester, de deux blancs préparés en plaçant 1ml d'eau désionisée dans 2 coupelles différentes, et de deux fois 100 mg d'échantillon de contrôle en poudre (lait entier de référence 8435) (National institute of standards and technology, Gaithersburg, MD, USA).

Les coupelles sont placées dans l'étuve préalablement réglée à 90°C durant une nuit (16^h), puis la température de l'étuve est portée à 140°C durant une journée (8^h) de façon à sécher le produit. Elles sont ensuite transférées dans un four à moufle ; la température de celui-ci est réglée à 600°C. Les coupelles y sont laissées durant 1 nuit (16^h).

Après refroidissement, nous avons repris les cendres blanches par 3 fois de 1 ml d'HNO₃ à 0,02 mol.L⁻¹ et avons transféré l'acide dans un tube de 5 ml stérile en polystyrène. Le volume a été ajusté à 5 ml avec de l'HNO₃ 0,02 mol.L⁻¹.

L'aluminium a été dosé après une dilution adéquate dans l'eau désionisée par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique sur un appareil Perkin Elmer 4100 ZL à effet Zeeman en utilisant un calibrage externe (les conditions opératoires détaillées figurent dans l'Annexe 3).

Les résultats sont validés lorsque la pente de calibrage est voisine de 0,05 ; que son coefficient de corrélation r est supérieur à 0,99 ; que les concentrations des échantillons de contrôle de qualité interne sont dans les bornes de tolérance et que les trois mesures effectuées sur chaque échantillon conduisent à une déviation standard relative inférieure à 5 %.

Pour l'eau résiduelle du jus d'épinard, une solution à $1,5 \mu\text{mol.L}^{-1}$ d'aluminium est utilisée comme contrôle de qualité interne.

3.1.5. Calcul des résultats

La concentration est calculée en tenant compte du blanc réactif et le relargage est calculé en tenant compte du témoin.

$$1- \text{Concentration de l'échantillon } x \text{ } (\mu\text{mol/g}) = \frac{[C]*V*D}{1000*PE}$$

[C] : Concentration de l'échantillon x ($\mu\text{mol.L}^{-1}$) – Concentration du Blanc ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)

V : Volume de reprise de cendres (ml)

D : Dilution

PE : (masse) pesée de l'échantillon en (g)

2- **Relargage** x = Concentration de l'échantillon x - concentration du témoin

3.2. TESTS STATISTIQUES

➤ ANOVA

L'analyse de la variance (terme souvent abrégé par le terme anglais ANOVA : **A**nalysis **O**f **V**ariance) est une technique statistique permettant de comparer les moyennes de plus de deux populations. Il s'agit de l'équivalent, pour des variables qualitatives, de la régression linéaire (par exemple, trois populations ont-elles la même moyenne? ou autrement dit, les différences de moyenne entre les trois populations sont-elles significatives?). Cette méthode, néanmoins, doit son nom au fait qu'elle utilise des mesures de variance afin de déterminer le caractère significatif, ou non, des différences de moyenne mesurées sur les populations. Il s'agit d'une généralisation à k populations du classique test de comparaison de moyennes de deux échantillons : le test t. En conclusion du test statistique, si la valeur de p est supérieure au seuil de signification 0,05, on peut conclure au fait qu'il n'y a pas de différence significative entre les échantillons).

➤ PLSD de Fischer

Le PLSD de Fischer (**P**rocédure de "**L**east **S**ignificant **D**ifference method" de Fisher) est utilisé pour tester l'hypothèse que toutes les moyennes de la population sont égales. C'est une méthode pour contrôler les erreurs de type 1 lorsque l'on compare plusieurs paires de moyennes. Lorsque les résultats de l'ANOVA sont significatifs, on peut comparer les moyennes des groupes 2 à 2 en utilisant un test de t.

Nous avons fait tout d'abord un test ANOVA avec mesures répétées (température) et à un facteur (localisation du prélèvement). Puis nous avons complété quand nécessaire soit par des tests ANOVA avec mesures répétées, soit par des test PLSD de Fisher pour situer les différences de relargage de l'aluminium en fonction de la localisation du prélèvement ou de la température (conservation, cuisson). Le seuil à partir duquel les résultats sont considérés significatifs a été fixé à 0,05.

3.3. RESULTATS

3.3.1. Jus Citron

Les concentrations d'aluminium du jus de citron et les quantités d'aluminium relarguées lors de la conservation et de la cuisson sont indiquées dans le tableau 24.

Concentration en aluminium du jus de citron 0,008 +/-0,030 µmol/g. (n= 10)

Jus de citron	m±SD température de Conservation (-20°C)	m±SD température de Cuisson (230°C)	n	Valeur du p (ANOVA)		
				Localisation	Température	Localisation* température
[Al]	µmol/g	µmol/g				
Côtés	0,052 ±0,021	0,934 ±0,127	9	0,0203	<0,0001	0,0557
Dessous	0,025 ±0,020	0,725±0,698	10			
Dessus	0,010 ±0,013	0,365 ±0,197	9			

Tableau 24 : Influence de la localisation du prélèvement sur le relargage de l'aluminium dans le jus de citron à deux températures avec le test ANOVA avec mesures répétées

L'effet de la localisation du prélèvement et l'effet de la température sont significatifs mais il n'y a pas d'interaction entre ces deux facteurs. L'analyse de la variance avec mesures répétées nous montre que le relargage d'aluminium est significativement plus élevé lors de la cuisson que lors de la conservation (p=0,0121 pour les prélèvements effectués au fond de la barquette, p=0,0006 pour les prélèvements effectués sur le dessus et p<0,0001 pour les prélèvements effectués sur le côté).

Concernant l'influence de la localisation, les résultats des tests PLSD de Fisher sont présentés dans les deux tableaux en annexe 4. Ces résultats nous montrent qu'à température de conservation et de cuisson fixées, les quantités relarguées d'aluminium sont significativement plus élevées dans les prélèvements effectués sur les côtés que ceux effectués au fond et au dessus de la barquette.

3.3.2. Epinards

Les concentrations d'aluminium retrouvées dans les épinards sont indiquées ci-dessous. Nous avons réalisé la détermination dans la préparation, dans le culot de feuilles obtenu après centrifugation et dans l'eau résiduelle.

- Teneur dans le mélange 0,234 +/-0,075 µmol/g (n=6).
- Teneur dans le culot de feuilles d'épinards 1,338 +/-0,339 µmol/g (n= 5).
- Teneur dans l'eau résiduelle 7,000 +/- 2,345 µmol.L⁻¹ (n=5).

Les quantités d'aluminium relarguées lors de la conservation et de la cuisson des épinards sont présentées dans les tableaux suivants.

Mélange de feuilles d'épinards et d'eau résiduelle	m±SD température de Conservation (-20°C)	m±SD température de Cuisson (230°C)	n	Valeur du p (ANOVA)		
				Localisation	Température	Localisation* température
[Al] relarguée	µmol/g	µmol/g				
Côtés	0,121 ±0,064	0,362 ±0,096	3	0,4327	0,0109	0,0898
Dessous	0,153 ±0,039	0,162±0,033	2			
Dessus	0,175 ±0,120	0,306 ±0,085	3			

Tableau 25 : Influence de la localisation du prélèvement et de la température sur la quantité d'aluminium relarguée dans les épinards (mélange de feuilles et d'eau résiduelle) avec le test ANOVA avec mesures répétées

La localisation du prélèvement n'a pas d'influence significative. L'influence de la température est significative avec un relargage plus important lors de la cuisson par rapport à la conservation. Il n'y a pas d'interaction entre ces deux paramètres.

Feuilles d'épinards	m±SD température de Conservation (-20°C)	m±SD température de Cuisson (230°C)	n	Valeur du p (ANOVA)		
				Localisation	température	Localisation* Température
[Al] relarguée	µmol/g	µmol/g				
Côtés	0,835 ±0,089	0,69 ±0,076	5	0,0689	<0,0001	0,0561
Dessous	0,838 ±0,123	0,519 ±0,091	5			
Dessus	0,902 ±0,053	0,662 ±0,051	5			

Tableau 26 : Influence de la localisation du prélèvement et de la température sur la quantité d'aluminium relarguée dans les feuilles d'épinards à deux températures avec le test ANOVA avec mesures répétées

L'effet de la localisation est non significatif. Par contre, la température a un effet significatif, avec diminution des quantités d'aluminium relarguées lors de la cuisson que lors de la conservation. Il n'y a pas d'interaction entre ces paramètres.

Eau résiduelle	m±SD température de Conservation (-20°C)	m±SD température de Cuisson (230°C)	n	Valeur du p (ANOVA)		
				Localisation	température	Localisation* température
[Al] relarguée	µmol.L-1	µmol.L-1				
Côtés	7,250 ±0,500	80,250 ±8,500	4	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Dessous	16,200 ±14,078	13,000±1,225	5			
Dessus	6,800 ±0,837	5,000 ±2,739	5			

Tableau 27 : Influence de la localisation du prélèvement sur la quantité d'aluminium relarguée dans l'eau résiduelle à deux températures avec le test ANOVA avec mesures répétées

L'effet de la localisation et de la température sont significatifs. Il y a une interaction entre ces deux paramètres.

➤ Effet de la localisation du prélèvement sur le relargage d'aluminium

Celui-ci ne sera développé que pour l'eau résiduelle, les tests globaux n'indiquant un effet significatif que pour ce type d'échantillons. Les résultats des tests PLSD de Fisher sont présentés dans les deux tableaux en annexe 5. Ces résultats nous montrent qu'à la température de conservation, les quantités relarguées dans l'eau résiduelle ne varient pas de façon significative en fonction de la localisation du prélèvement, et que des quantités décroissantes d'aluminium sont relarguées dans l'eau résiduelle en fonction de la localisation, l'ordre de relargage étant le suivant : Al relarguée sur côtés de la barquette > Al relarguée en dessous de la barquette > Al relarguée en surface de la barquette.

➤ Effet de la température sur le relargage d'aluminium dans l'eau résiduelle, les feuilles et le mélange des épinards

L'effet température étant significatif pour les trois types de prélèvement, nous avons réalisé des ANOVA avec mesures répétées par localisation de prélèvement afin d'affiner l'analyse. Les résultats obtenus pour le relargage d'aluminium en fonction de la température (conservation sous congélation à -20°C vers température de cuisson à 230°C) en fonction de la localisation du prélèvement, sont indiqués dans le tableau 28 suivant :

<i>p</i>	Eau résiduelle	Feuilles	Mélange
Côté	0,0008	0,0192	0,0099
Fond	0,4490	0,0053	0,8826
Dessus	0,0876	0,0028	0,2131

Tableau 28 : Tests des ANOVA avec mesures répétées par localisation de prélèvement pour l'effet de température.

L'effet de la température n'est significatif dans l'eau résiduelle et dans le mélange que lorsque le prélèvement est effectué sur le côté. Pour les feuilles, l'effet température est significatif quelque soit la localisation du prélèvement.

3.3.3. Fromage blanc

La concentration en aluminium du fromage blanc est de $0,021 \pm 0,005 \mu\text{mol/g}$ ($n=18$). Les quantités d'aluminium relarguées lors de la conservation et de la cuisson du fromage blanc sont reportées en annexe 6. Pas de quantité significative d'aluminium relarguée.

4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ALIMENT ET DU TEMPS DE CUISSON EN BARQUETTE : PULCO CITRON VERT

En plus des aliments ci-dessus, nous avons réalisé un essai de cuisson avec un jus de citron concentré du commerce. Ce test a été réalisé afin d'évaluer les effets de la concentration et de la durée de cuisson sur le relargage de l'aluminium.

4.1. DESCRIPTION DU TEST

Nous avons pris six barquettes en aluminium identifiées (1 à 6) sans couvercle.

Nous avons préparé trois dilutions de pulco citron vert dans l'eau désionisée :

- Pulco au $\frac{1}{2}$
- Pulco au $\frac{1}{6}$ (dilution préconisée par le fabricant pour la consommation courante).
- Pulco au $\frac{1}{10}$

Puis, nous avons répartis 100 ml de ces solutions dans les barquettes (deux barquettes par dilution). Une aliquote témoin de chaque dilution a été placée dans un tube de 5 ml stérile. Ensuite, nous avons mis les barquettes à l'étuve préalablement chauffée à 230 °C. Des prélèvements de 1 ml ont été effectués après homogénéisation après 15, 30, 45 et 60 minutes de chauffage, à l'aide d'une pastette stérile. Ce test a été répété trois fois.

4.2. DOSAGE DE L'ALUMINIUM

La détermination de l'aluminium a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman (Perkin Elmer 4100 ZL) après dilution adéquate (cf annexe 3).

4.3. ANALYSES STATISTIQUES

Nous avons fait un test ANOVA avec mesures répétées (temps de chauffage de 15 minutes, 30 minutes, 45 minutes et 60 minutes) à un facteur (dilution 1/10, 1/6, et 1/2). Ce test a été complété par un test PLSD de Fisher pour étudier l'effet du temps et l'effet de la dilution.

4.4. RESULTATS

Les teneurs en aluminium du jus de citrons verts Pulco® à différentes dilutions sont montrées dans le tableau 29 suivant, les résultats sont exprimés sous la forme moyenne +/- SD et sont en $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

Pulco témoin	Dilution 1/10	Dilution 1/6	Dilution $\frac{1}{2}$
n	5	6	6
m	0,100	0,233	0,600
SD	0,100	0,103	0,110

Tableau 29 : Teneurs d'aluminium du jus de citrons verts Pulco® à différentes dilutions ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)

Les quantités d'aluminium relarguées lors du contact du Pulco citron vert dilué et de la barquette en aluminium, en fonction de la dilution et du temps de chauffage sont présentés dans la figure 29 et les quantités relarguées sont reportées en annexe 7.

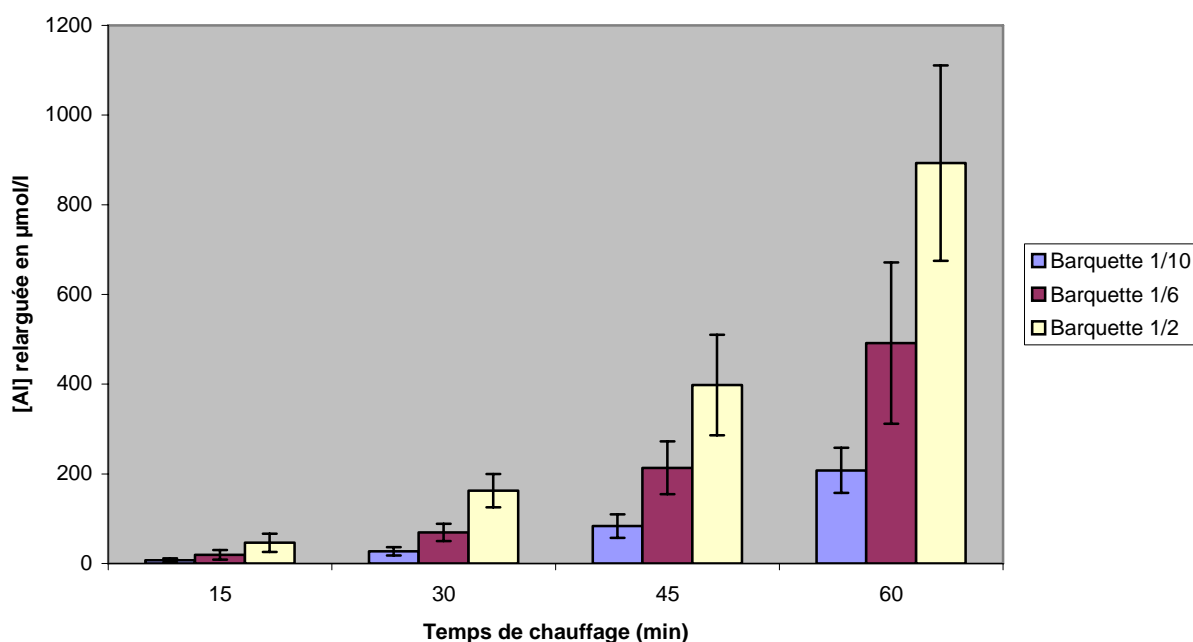


Figure 29 : Relargage de l'aluminium à partir d'une barquette contenant le jus de citron vert Pulco, en fonction de la dilution et du temps de chauffage

Le test ANOVA avec mesures répétées (temps) à un facteur (dilution) montre que l'effet de la dilution et du temps sont significatifs. La quantité d'aluminium relarguée augmente avec la concentration en jus de citron et augmente avec la durée de chauffe. Cependant, il existe une interaction significative entre ces deux facteurs.

Nous avons donc effectué un test PLSD de Fisher à chaque temps de chauffage pour étudier les influences de la dilution et à chaque dilution pour étudier l'influence du temps de chauffage.

➤ Influence de la dilution :

Les résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

Temps de chauffage	Dilution 1/10 vs Dilution 1/6	Dilution 1/10 vs Dilution 1/2	Dilution 1/2 vs Dilution 1/6
15 (min)	0,1698	0,0004	0,0049
30 (min)	0,0164	<0,0001	<0,0001
45 (min)	0,0146	<0,0001	0,0010
60 (min)	0,0160	<0,0001	0,0011

Tableau 30 : Test de PLSD de Fisher évaluant la différence de relargage d'aluminium en fonction de la dilution à différents temps de chauffage

La quantité d'aluminium relarguée augmente avec l'utilisation de dilution faible. Pour un temps de chauffage de 15 minutes, les concentrations d'aluminium sont significativement plus élevées avec la dilution 1/2.

L'effet de dilution est encore plus marqué pour les temps de chauffage de 30 minutes, de 45 minutes et de 60 minutes, puisque les trois dilutions conduisent à des résultats significativement différents (dilution 1/2 > dilution 1/6 > dilution 1/10).

➤ Influence du temps :

Les résultats des tests PLSD de Fisher pour le relargage de l'aluminium en fonction du temps, à chaque dilution sont indiqués dans le tableau 31:

Temps de chauffage	Dilution 1/10	Dilution 1/6	Dilution 1/2
15 (min) vs 30 (min)	0,2793	0,3739	0,1206
15 (min) vs 45 (min)	0,0007	0,0021	<0,0001
15 (min) vs 60 (min)	<0,0001	<0,0001	<0,0001
30 (min) vs 45 (min)	0,0073	0,0163	0,0037
30 (min) vs 60 (min)	<0,0001	<0,0001	<0,0001
45 (min) vs 60 (min)	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Tableau 31 : Test de PLSD de Fisher évaluant la différence de relargage d'aluminium en fonction du temps de chauffage à différentes dilutions

Pour les trois dilutions testées, la quantité d'aluminium relarguée augmente significativement à partir de la 45^{ème} minute de chauffage.

relargage d'Al à la 15^{ème} min = relargage d'Al à la 30^{ème} min < relargage d'Al à la 45^{ème} min < relargage d'Al à la 60^{ème} min.

5. INFLUENCE DE LA CUISSON DANS LES CASSEROLES

5.1. MATERIEL ET METHODE

5.1.1. Matériel et réactifs

- Broyeur Dito Sama
- Casserole de marque Bourgeat, (Les Abrets, France), référence 5200-12 de volume 0,7L et de diamètre 12 cm
- Plaque chauffante-agitante
- Barreaux d'agitation magnétique
- Tubes de 5 ml en plastique stérile
- Bain à ultrasons
- Coupelles en quartz avec couvercle

5.1.2. Principe du test

Les échantillons (quantité nécessaire et suffisante) congelés dans des sacs plastiques (cf partie 2) sont décongelés. Ils sont ré-homogénéisés au broyeur Dito Sama (5 minutes, 3000tr/min) en salle blanche. Une aliquote est prélevée et servira à déterminer la concentration de l'aluminium dans l'aliment.

Une casserole neuve, décontaminée par trois rinçages à l'eau désionisée et égouttée est utilisée pour chaque aliment. La casserole est pesée vide, après chaque addition d'aliments et après refroidissement.

Dix ébullitions successives de 100 ml (aliments liquides) ou 100 g (aliments solides ou semi-solides) sont réalisées dans des conditions standardisées de température (plaque chauffante réglée à 300°C), d'agitation (agitation magnétique réglée à 700tr/mn, vitesse retenue car permettant un brassage de l'aliment sans éclaboussement), de durée de chauffe (5 minutes, durée permettant d'obtenir l'ébullition de l'eau), et de refroidissement (10 minutes, durée permettant d'avoir un produit transférable dans du polystyrène).

Des aliquotes sont ensuite prélevées dans des tubes en plastique stérile, identifiés par le nom de l'aliment, la date de la manipulation, le N° de l'ébullition et la localisation du prélèvement, en vue de la détermination de l'aluminium.

Pour les aliments liquides, prélèvement de deux aliquotes de 1ml après chaque ébullition. Le test a été répété deux fois.

Pour les aliments semi-solides ou solides, prélèvement dans des tubes de 5 ml en plastique stérile de trois aliquotes d'environ 2g sur le côté, trois aliquotes en fond de casserole et trois aliquotes sur le dessus. Pour les épinards, les aliquotes sont ensuite centrifugées à 3000 tr/min durant 15 min et la détermination est effectuée dans les feuilles et l'eau résiduelle. Les quantités d'aliments préparées ne nous ont pas permis de répéter le test plus de deux fois.

5.1.3. Nettoyage et décontamination

Entre chaque ébullition, la casserole est nettoyée. Le nettoyage est fonction de l'aliment, l'adhésion à la casserole étant variable en fonction de celui-ci. Ces nettoyages, ainsi que les vérifications de niveau de contamination, sont indiqués dans le tableau 32 suivant

Aliment	Citron	Lait	Fromage blanc Epinards
Nettoyage	Rincer 3 fois à l'eau désionisée	Rincer 3 fois à l'eau désionisée dans un bain à ultrasons (40°C durant 5 minutes)	Eliminer les résidus à la lavette imprégnée d'une solution de Triton X100 à 1g/100 ml. Nettoyer 3 fois avec une solution de Triton X100 à 1g/100 ml d'acide chlorhydrique 0,05 M sous agitation magnétique (700 tr/min) durant 1 min (rincer à l'eau désionisée entre chaque nettoyage). Nettoyer 3 fois avec une solution d'EDTA à 1g.L ⁻¹ sous agitation magnétique (700 tr/min) durant 1 min (rincer à l'eau désionisée entre chaque nettoyage).
Vérification de l'absence de contaminations	Dernière eau de rinçage	Dernière eau de rinçage	Dernier EDTA de rinçage

Tableau 32 : Nettoyage et décontamination des casseroles en fonction de l'aliment

Les barreaux d'agitation sont préalablement décontaminés par trois rinçages successifs dans une solution d'HNO₃ M en bain à ultrasons durant 15 minutes suivi de trois rinçages à l'eau désionisée.

5.1.4. Dosage de l'aluminium

La détermination de l'aluminium a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman sur un spectromètre Perkin Elmer 4100 ZL.

La préparation de l'échantillon préalablement à la détermination est fonction de l'aliment et a été décrite au paragraphe 3.1.4.

5.1.5. Calcul des résultats

La concentration d'aluminium relarguée est calculée en tenant compte de la perte d'eau lors de la cuisson, de la valeur de l'échantillon témoin et du blanc réactif comme indiqué au paragraphe 3.1.5.

5.2. TESTS STATISTIQUES

Nous avons fait des tests ANOVA avec mesures répétées en incluant comme facteur de covariance la location du prélèvement pour les aliments semi solides et solides. En fonction des résultats, nous avons complété par des tests PLSD de Fisher pour mieux apprécier les différences de relargage.

5.3. RESULTATS

5.3.1. Pulco citron Vert

Le Pulco a été utilisé à la dilution recommandée par le fabricant pour son utilisation (1/6). La concentration en aluminium du Pulco citron vert dilué au 1/6 est de $0,350 \pm 0,058 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (n= 4). Les résultats de la quantité d'aluminium libérée lors de la cuisson sont présentés dans la figure 30.

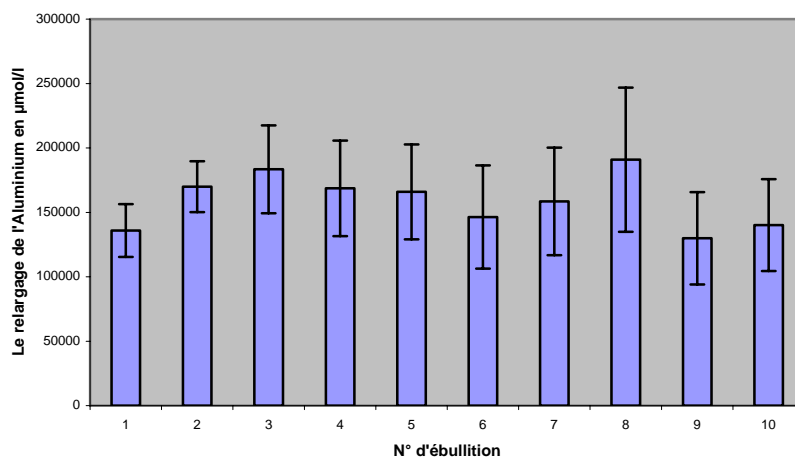


Figure 30 : Relargage de l'Aluminium dans le jus de citron vert Pulco lors d'ébullitions successives dans une même casserole

Nous avons obtenu par le test ANOVA avec mesures répétées un $p=0,0006$. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau en annexe 8. Compte tenu des écart-types, on peut considérer que la quantité d'aluminium relarguée reste constante à partir de la 2^{ème} ébullition.

5.3.2. Epinards

Compte tenu des résultats obtenus avec les essais de conservation et de cuisson dans les barquettes, la détermination de l'aluminium n'a été effectuée que dans l'eau résiduelle des épinards car le relargage était plus important dans l'eau résiduelle des épinards que dans le

mélange ou dans les feuilles d'épinards. La teneur en aluminium de l'eau résiduelle des épinards est de $6,091 \pm 1,221 \mu\text{mol.L}^{-1}$ ($n=11$). Les résultats obtenus dans l'eau résiduelle de cuisson des épinards sont présentés dans la figure 31 et le tableau en annexe 9.

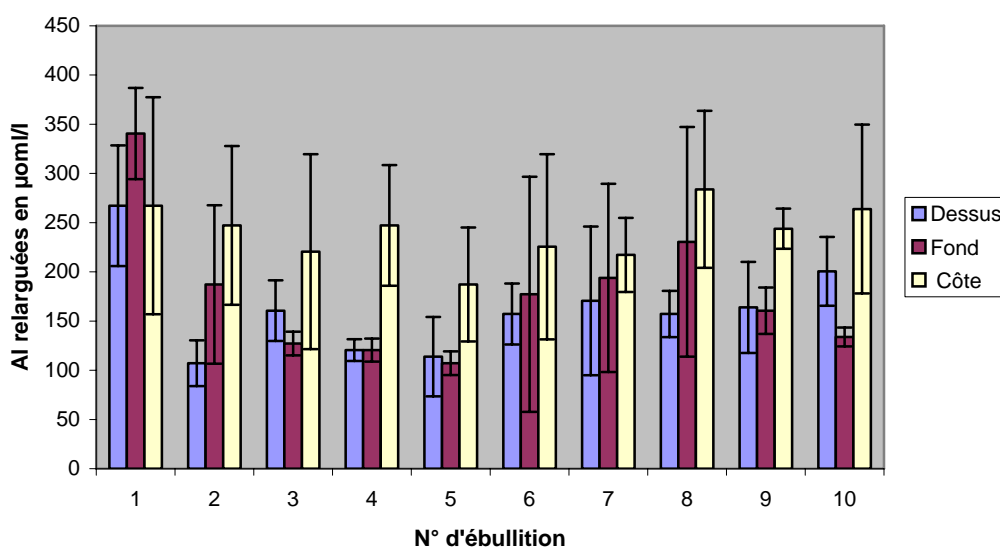


Figure 31 : Relargage de l'aluminium dans l'eau résiduelle de cuisson des épinards lors d'ébullitions successives dans une casserole en aluminium

➤ Analyses statistiques

Elles sont présentées dans les 5 tableaux en annexe 9. Le test global nous indique une influence significative du nombre d'ébullition ainsi que de la localisation du prélèvement sans interactions.

L'analyse des résultats des tests ANOVA avec mesures répétées par localisation de prélèvement indique une absence de différences significatives pour les prélèvements effectués sur le côté ($p=0,8564$) alors qu'il existe une influence de l'ébullition dans les deux autres cas ($p=0,0265$ pour les prélèvements effectués au fond de la casserole et $p=0,0008$ pour les prélèvements effectués en surface).

Les tests PLSD de Fisher nous permettent de mieux cerner les niveaux de différence en ce qui concerne les prélèvements effectués en surface et au fond de la casserole.

En ce qui concerne les prélèvements effectués au fond de la casserole, les quantités d'aluminium relarguées à la 1^{er} ébullition sont plus élevées significativement ($p < 0,05$) que celles des autres ébullitions à l'exception de la 8^{ème} ébullition ($p=0,0628$). Les quantités d'aluminium relarguées à la 5^{ème} ébullition sont inférieures significativement à celles de la 8^{ème} ébullition.

En ce qui concerne les prélèvements effectués en surface de la casserole, les quantités d'aluminium relarguées à la 1^{er} ébullition sont plus élevées significativement ($p < 0,05$) par rapport à celles des autres ébullitions, à l'exception de la 10^{ème} ébullition ($p=0,0657$). Les quantités relarguées à la 10^{ème} ébullition sont par ailleurs significativement plus élevées que celles des 2^{ème}, 4^{ème}, et 5^{ème} ébullition ($p < 0,05$). Reporter à l'annexe 9 pour plus de détails.

➤ Effet de la localisation du prélèvement sur le relargage d'aluminium dans l'eau résiduelle

Nous avons étudié l'effet de la localisation du prélèvement pour chaque ébullition à l'aide de tests PDSL de Fisher. En conclusion, les quantités relarguées sont inférieures significativement dans les prélèvements effectués en surface par rapport à ceux effectués sur le côté.

5.3.3. Lait

Lors de cette expérience, nous avons utilisé une seule casserole pour les dix ébullitions dans le but de vérifier si le vieillissement de la casserole peut avoir une incidence sur la quantité d'aluminium libérée par celle-ci.

La concentration en aluminium du lait utilisé est de $3,420 \pm 1,232 \mu\text{mol.L}^{-1}$, (n=4)

Les résultats du relargage d'aluminium au cours des dix ébullitions sont présentés dans la figure 32 et le tableau en annexe 10.

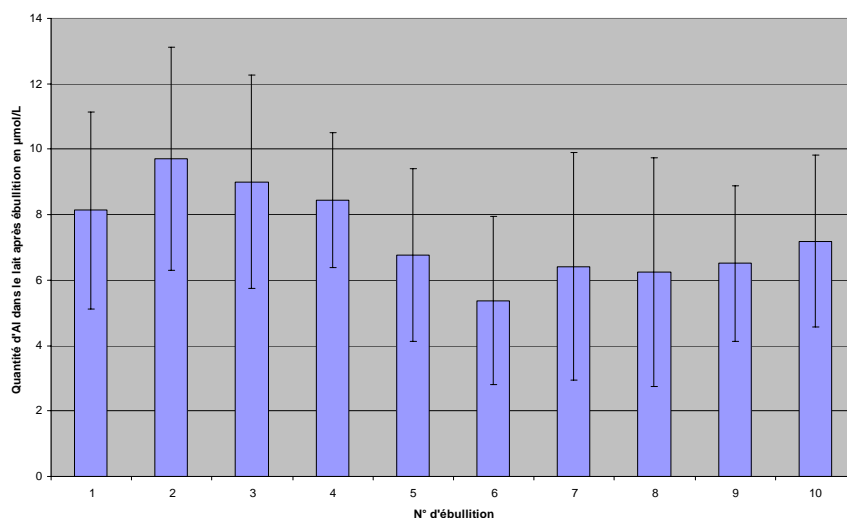


Figure 32 : Effet d'ébullitions successives du lait dans une même casserole en aluminium sur la quantité d'aluminium présent dans l'aliment

Nous avons obtenu par le test ANOVA avec mesures répétées un $p < 0,0001$. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau en annexe 10. Seules les quantités relarguées à la 2^{ème} et la 6^{ème} ébullition sont significativement différentes.

5.3.4. Fromage blanc

La concentration en aluminium du fromage blanc est de $0,021 \pm 0,005 \mu\text{mol/g}$ (n= 18).

Les résultats sont présentés dans la figure 33 et les tableaux en annexe 11.

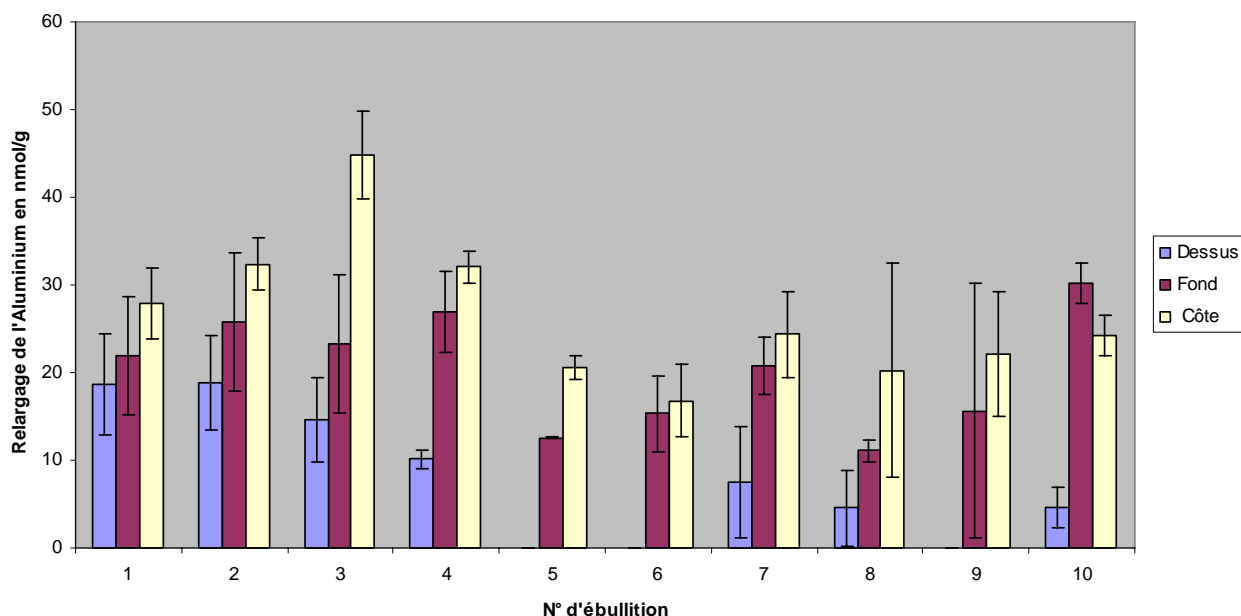


Figure 33 : Relargage de l'Aluminium dans une casserole en aluminium contenant le fromage blanc

Les résultats obtenus en fonction de la localisation du prélèvement sont présentés dans le tableau en annexe 11. Les valeurs mesurées négatives sont dues à une incertitude de mesure sur le blanc et sur l'échantillon une valeur égale à zéro a été considérée pour le tracé de la figure 33.

➤ **Analyses statistiques**

Les résultats sont indiqués dans les tableaux en annexe 11. L'influence de l'ébullition et de la localisation du prélèvement est significative, et il existe une interaction significative entre la localisation du prélèvement et le numéro d'ordre de l'ébullition.

Donc, nous avons fait un test ANOVA avec mesures répétées par type de localisation qui est significatif quelque soit la localisation du prélèvement ($p=0,0005$ pour les prélèvements effectués sur le côté de la casserole ; $p=0,0199$ pour les prélèvements effectués au fond de la casserole et $p<0,0001$ pour les prélèvements effectués sur le dessus du fromage blanc).

Les résultats des tests PLSD de Fisher sur l'influence du nombre de l'ébullition sont indiqués dans les tableaux en annexe 11. Compte tenu des résultats, il est difficile de conclure quant à l'effet du nombre d'ébullition subit par la casserole.

➤ **Effet de la localisation**

Nous avons étudié l'influence de la localisation du prélèvement à chaque ébullition, car les tests ANOVA indiquait à la fois une influence de celle-ci ainsi qu'une interaction significative entre la localisation du prélèvement et le numéro d'ordre de l'ébullition.

Les résultats des tests PLSD de Fisher obtenus sont indiqués dans le tableau en annexe 11.

La quantité d'aluminium relarguée à la 1^{er} ébullition est identique quelque soit la localisation du prélèvement, et à l'approche des côtés de la casserole, elle est significativement supérieure à celle retrouvée, en surface lors des 2^{ème}, 8^{ème} et 9^{ème} ébullitions, et au fond ou à la surface à la 3^{ème} ébullition.

La quantité d'aluminium relarguée est significativement plus importante au niveau des prélèvements effectués sur le côté ou le fond de la casserole par rapport à la surface lors des 4^{ème}, 6^{ème} et 7^{ème} ébullitions, elles sont décroissantes selon les localisations suivantes : côtés > fond > dessus pour la 5^{ème} ébullition, et elles sont décroissantes en fonction de la localisation des prélèvements, l'ordre étant le suivant : fond > côtés > dessus lors de la 10^{ème} ébullition.

En conclusion, la quantité d'aluminium relarguée est moindre sur le dessus des aliments. Ce qui s'explique par le fait que ce dernier n'est pas au contact direct de la casserole.

6. COMPARAISON DU RELARGAGE D'ALUMINIUM DANS LES ALIMENTS A PARTIR DE CASSEROLES EN ALUMINIUM DE DIFFERENTES QUALITES (DIFFERENTS PAYS)

6.1. MATERIEL ET METHODE

6.1.1. Matériel et réactifs

- Casseroles en aluminium de différentes qualités provenant de différents pays (tableau 33).

- Plaque chauffante
- Tubes de 5 ml en plastique stérile
- Bloc aluminium
- Epruvettes de 100 ml
- Chronomètre ou compte-minutes
- Pots propres de 180 ml
- Pastettes résistantes au chaud
- Tampon à récurer

Origine (achat)	Poid (g)	Diamètre (cm)	Rayon (cm)	Hauteur (cm)	Volume (mL)	Surface (cm)	Rapport S/V
Algérie	114,17	14	7	7	769,69	373,85	0,49
Bangladesh, timbale	62,31	8,5	4,25	8,2	283,73	190,26	0,67
Côte d'Ivoire	161,86	14	7	9	769,69	373,85	0,49
cuba	367,07	21,5	10,75	8,4	1815,26	700,77	0,39
France métropole, Bourgeat	437,12	12	6	6,6	565,46	301,59	0,53
France métropole, Rossetto	130,62	12	6	6,1	565,46	301,59	0,53
Guyane française	137,55	12	6	6,7	565,46	301,59	0,53
Rép. Tchèque, grande	233,89	14,9	7,45	7,9	663,66	336,94	0,51
Rép. Tchèque, petite	190,37	13	6,5	7,5	871,83	408,42	0,47
Sénégal	157,86	12,8 (bas) 14,6 (haut)	6,6	7,8	705,13	351,51	0,50
Syrie, pot	113,6	11,5 (bas) 17,0 (haut)	7,25	10,1	647,43	331,18	0,51
Syrie, fait-tout	515,2	16	8	9	1005,31	452,39	0,45
Turquie	166,35	12,5 (bas) 18,0 (haut)	6,75	7,8	797,43	383,32	0,48

Tableau 33 : Caractéristiques des casseroles en aluminium provenant de différents pays en différentes qualités

6.1.2. Principe du test

Il s'agit d'effectuer dans cette étude plusieurs expériences par l'utilisation de deux aliments différents (le jus de citron et le jus de tomates). Chacun de ces deux aliments sera mis en contact et chauffer dans chaque casserole pendant un temps pré-défini. Une portion de chaque aliment sera prélevée après la phase de chauffage pour doser l'aluminium au spectrophotomètre d'absorption atomique en four graphite. Ceci pourra peut être nous fournir des renseignements quant aux populations courant un risque d'intoxication d'aluminium par le biais du matériel culinaire.

- **La préparation de jus de tomate :** Nous avons utilisé le jus de tomate de marque Pampry ®. Nous avons dilué ce jus au ½. La préparation a été effectuée en salle blanche. Nous avons agité vigoureusement la bouteille. Puis, verser le contenu entier de la bouteille (qui est de 1 litre) dans un flacon décontaminé de 2 litres. Ensuite, de faire remplir le flacon avec 1 litre d'eau désionisée, et l'agiter vigoureusement. Enfin mesurer le pH. Le pH de jus de tomate au ½ = 4.
- **La préparation de jus de citron :** Nous avons utilisé le jus de citron vert de marque Pulco ® citron vert. Nous avons dilué ce jus au 1/6. La préparation a été également effectuée en salle blanche. Nous avons agité vigoureusement la bouteille. Puis, verser 300ml de Pulco dans une éprouvette que l'on verse dans un flacon décontaminé de 2 litres. Ajouter 1 500 mL d'eau désionisée dans le flacon et agiter vigoureusement. Prendre aussi le pH. Le pH de jus de citron au 1/6 = 2.

Nous avons chauffé la plaque chauffante (thermostat sur 6) pour obtenir une température stabilisée depuis 10 minutes. Nous avons pris une casserole neuve et l'identifié. La préparation a été effectuée dans la salle blanche sous la hotte à flux laminaire. Nous avons rincé les casseroles trois fois à l'eau désionisée et ensuite, nous les avons bien égoutté par retournement et les faire sécher sous la hotte à flux laminaire. Nous avons versé le volume indiqué dans le tableau (34), dans une éprouvette décontaminée. Le premier essai sera avec du jus de citron et le deuxième essai sera avec du jus de tomate. Le contenu de cette éprouvette a été versé dans la casserole qu'elle était mise sur la plaque chauffante sans couvercle pendant cinq minutes précisément.

Origine (achat)	Volume (ml)
Algérie	131
Bangladesh	57
Côte d'Ivoire	131
Cuba	285
France métropole, Bougeat	100
France métropole, Rossetto	100
Guyane française	100
Rép. Tchèque, grande	146
Rép. Tchèque, petite	115
Sénégal	115
Syrie, pot	97
Syrie, fait-tout	166
Turquie	112

Tableau 34 : Données des volumes administrés au départ avant chauffage

La casserole a été retirée de la plaque et posée sur le bloc aluminium pour la laisser refroidir pendant 10 minutes précisément. Nous avons mesuré le volume à l'éprouvette. Puis, nous avons transvasé une aliquote de 4 mL dans un tube en plastique stérile de 5 mL. Enfin, nous avons identifié l'échantillon (pays, particularité). Nous avons rincé la casserole trois fois à l'eau désionisée et bien égoutté par retournement puis stocké à l'abri des poussières.

6.1.3. Dosage de l'aluminium

La détermination de l'aluminium a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman sur un spectromètre Perkin Elmer 4100 ZL.

6.2. RESULTATS

Les quantités d'aluminium relarguées par le jus de tomate et le jus de citron dans une casserole en aluminium sont présentées dans le tableau (35).

Les concentrations en aluminium sont présentées en $\mu\text{mol.L}^{-1}$. Dans ce tableau sont indiqués les classements dans l'ordre décroissant des concentrations d'aluminium pour chaque essai, ainsi Rg JT correspond au classement du jus de tomates et Rg JC au classement du jus de citrons.

Origine (achat)	[Al] JT	Rg JT	[Al] JC	Rg JC
Algérie	106	2	78,5	4
Bangladesh	342	1	381	1
Côte d'Ivoire	51	9	48,8	8
Cuba	16	12	10,05	12
France métropole, Bourgeat	58,4	7	83	3
France métropole, Rossetto	76,5	5	56,5	6
Guyane française	23,3	11	15,75	10
Rép. Tchèque, grande	82,5	4	96,5	2
Rép. Tchèque, petite	53,8	8	55	7
Sénégal	13,9	13	9,1	13
Syrie, pot	75,6	6	62	5
Syrie, fait-tout	23,4	10	15,3	11
Turquie	101,5	3	41,6	9

JT : les essais jus de tomates ; JC : les essais jus de citrons.

Tableau 35 : Résultats du dosage de l'aluminium en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dans les casseroles en aluminium de différentes qualités en différents pays avec les aliments

7. DISCUSSION DES RESULTATS

Nous avons étudié dans ce chapitre la migration de l'aluminium du contenant vers l'aliment lors de sa conservation et/ou de sa cuisson. Plusieurs aliments et deux types de contenants en aluminium ont été testés. Pour les aliments solides ou semi-solides, il nous a paru intéressant de faire un échantillonnage tenant compte de la proximité de la source de chaleur et de la proximité de la paroi en aluminium.

Les facteurs étudiés, c'est-à-dire la localisation, la température, le temps, et la dilution, jouent un rôle dans la précision des résultats. De plus, le dosage de l'aluminium reste notamment délicat en raison de l'ubiquité de cet élément et des risques de contamination qui en résultent (discuté dans le chapitre V en partie bibliographie). Toutefois, Cette précision est acceptable.

Les quantités d'aluminium dissoutes sont en général plus élevées à la température de cuisson qu'à la température de conservation. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus par Nagy and Jobst, 1994 ; Baxter *et al.*, 1989 et Baxter *et al.*, 1988 dans différents aliments (tomates, rhubarbe, pomme de terre, feuille de thé, café, soja, feuille d'agrumes et lait de vache).

Dans le cas du citron conservé dans les barquettes, les quantités d'aluminium relarguées lors de la conservation varient de 0,010 à 0,052 $\mu\text{mol/g}$. Ceci représente un enrichissement de 1 à 5,2 % d'aluminium par rapport au contenu initial en aluminium du produit de base. Ces quantités restent faibles par rapport aux apports moyens journaliers de l'alimentation courante (2-14 mg/j) soit 74 - 518 $\mu\text{mol/j}$ (Gramiccioni *et al.*, 1996, Buclez, 1997).

Des quantités plus importantes d'aluminium sont relarguées dans le citron pendant la cuisson que celle-ci soit faite dans des barquettes ou dans une casserole en aluminium. Comme l'ont montré nos essais avec le Pulco citron, la quantité d'aluminium libérée est fonction de la concentration du produit et de la durée de chauffage et peut atteindre plus de 900 $\mu\text{mol.L}^{-1}$. De telles quantités, même si elles sont très supérieures aux apports moyens journaliers restent en dessous de la dose maximum tolérable, définie par la FAO et le WHO à 60 mg/jour (soit 2,2 mmol/j) pour un adulte (Gramiccioni *et al.*, 1996 ; WHO, 1989).

Pour les épinards, il se produit un échange complexe entre contenant, feuille et eau résiduelle (l'eau résiduelle captant l'aluminium à la fois du contenant et des feuilles). Ces échanges sont plus importants à température élevée.

Ainsi, dans l'eau résiduelle de préparation des épinards, des quantités d'aluminium variant de 0,250 à 9,2 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ d'eau sont relarguées lors de la conservation (congélation). Celles-ci augmentent de 6 à 73,250 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ lors de la cuisson dans des barquettes et de 107,194 à 340,528 $\mu\text{mol.L}^{-1}$ lors de la cuisson en casserole.

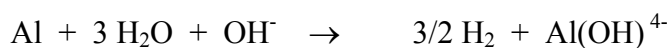
Ces résultats sont à rapprocher même si nos modes opératoires sont différents des leurs de ceux de Trapp et Cannon, (1981) qui ont rapporté que l'aluminium peut être solubilisé par les épinards. Ils estiment à 0,2mg/m² de casserole la quantité solubilisée lors de la cuisson de 2,2 Kg épinards dans une casserole standard. Notre étude est plus proche de la réalité, car nous avons fait directement la réaction entre le contenant et le contenu, tandis que Trapp et Cannon (1981) ont réalisé leur étude en faisant cuire les épinards dans un bêcher en verre en y immergeant une petite pièce d'aluminium.

Pour le lait, les quantités d'aluminium relarguées (0,195 - 0,6 %) sont moins importantes que celles relarguées avec le fromage blanc (0- 0,7 %). Quoi qu'il en soit, les quantités d'aluminium libérées sont faibles dans le cas des produits laitiers.

Des quantités plus élevées sont retrouvées dans la plupart des cas avec les prélèvements effectués au contact de l'aluminium, notamment sur les côtés. Cet effet est fonction de l'aliment et du mode de cuisson. Ainsi, ces quantités élevées sont retrouvées avec le citron et l'eau de cuisson des épinards, mais elles sont variables avec le fromage blanc. Nous avons trouvé en général sur les prélèvements effectués au fond de la casserole ou de la barquette que les quantités d'aluminium sont soit inférieures, soit comparables à celles obtenues avec les prélèvements effectués à proximité des bords (côtés). Les quantités d'aluminium restent toujours moins importantes dans les échantillons prélevés en surface. A notre connaissance, aucun travail antérieur n'a étudié l'influence de la localisation du prélèvement sur la concentration en aluminium. La présence de concentration d'aluminium plus élevée dans les prélèvements effectués aux abords des parois confirme que la mise en solution de l'aluminium par l'aliment nécessite un contact étroit entre l'aliment et le métal.

Lors des ébullitions successives des aliments dans une même casserole, nous avons observé avec tous les aliments étudiés, des fluctuations des concentrations d'aluminium, les maximums et les minimums étant variables selon les aliments. Ces résultats suggèrent qu'il existe une compétition entre la dissolution de l'aluminium par l'aliment et la formation de la couche d'oxyde d'aluminium insoluble. La détermination de l'aluminium, effectuée par spectrométrie d'absorption atomique, dose l'ensemble des formes d'aluminium, il n'est donc pas à exclure que des fragments de couche d'oxyde d'aluminium puissent se détacher pour passer dans l'aliment. Severus a montré que la couche d'oxyde d'aluminium qui se forme rapidement lors de l'exposition à l'air (Severus, 1989), et qui n'est pas très rapidement soluble (Sarrazin et Verdaguer en 1991) diminue la mise en solution de l'aluminium.

L'eau chaude permet de rendre rapidement visible le phénomène de corrosion de l'aluminium. La variante à l'air met en évidence la formation lente d'ions aluminium(III) sous forme d'alumine hydratée, provenant de l'attaque de l'aluminium par la vapeur d'eau et par l'oxygène de l'air ambiant (Sarrazin et Verdaguer en 1991). L'équation de la réaction est :



Ces observations nous suggèrent qu'il existe une compétition entre le phénomène de corrosion et la formation d'oxyde d'aluminium, compétition qui peut s'exprimer de façon différente au cours du «vieillessement» de la casserole.

En résumé, quelque soit l'aliment étudié, la conservation d'aliments, même très acides à une température de -20°C ne semble pas représenter un risque pour la santé de l'homme. Par contre, la cuisson a pour effet certain d'augmenter de manière significative la teneur en aluminium des aliments, en comparaison avec la teneur initiale. En fonction de l'aliment, des ingrédients qui peuvent être ajoutés lors de la cuisson (notamment les sels) et du temps de contact entre le contenant et l'aliment, les concentrations observées peuvent être en dessus des limites de tolérance et dépasser les apports journaliers courants (Gramiccioni *et al.*, 1996).

2^{EME} CHAPITRE

INFLUENCE DE DIFFERENTES MOLECULES CHELATRICES SUR LA MISE EN SOLUTION DE L'ALUMINIUM EN MILIEU SIMPLE

INTRODUCTION

Nos aliments se composent de différentes molécules qui sont des acides carboxyliques ou aminés, des sels, des sucres, de l'eau, des vitamines, des lipides, des protéines, et d'autres molécules.

Certaines de ces molécules ont des pouvoirs de chélation de l'aluminium. Nous avons étudié leurs effets solubilisant de l'aluminium dans des conditions standardisées.

Afin de déterminer les conditions optimales, nous avons procédé à plusieurs tests dans des conditions différentes. Ces essais nous ont permis de mettre au point un protocole avec lequel nous avons évalué l'influence de différents facteurs pouvant agir sur la quantité d'aluminium solubilisée.

Ces différents facteurs sont :

- L'effet du chélateur
- L'effet de la concentration
- L'effet de la température
- L'effet de la forme chimique de la molécule. Pour cela, nous avons comparé des formes chimiques acides et salifiées.

Ces différents facteurs ont été évalués sur les différents chélateurs. Ces derniers ont, de plus, été comparés dans des conditions de molarités identiques.

Ce chapitre sera divisé en onze parties.

- 1 - Mise au point du test.
- 2 - Influence du chélateur.
- 3 - Influence de la concentration à température ambiante.
- 4 - Influence de la concentration à température d'ébullition.
- 5 - Influence de la température.
- 6 - Influence de la forme chimique (essais sur trois molécules).
- 7 - Influence de temps d'ébullition dans les casseroles.
- 8 - Influence des ébullitions successives dans les casseroles.
- 9 - Influence des ébullitions successives avec de l'acide citrique dans les casseroles.
- 10- Comparaison du relargage d'aluminium dans les solvants à partir de casseroles en aluminium de différentes qualités (différents pays)
- 11- Discussion des résultats.

1. MISE AU POINT DU TEST

1.1. CHOIX DES MOLECULES

Nous avons choisi nos molécules chélatrices en croisant la table de composition des aliments (légumes, fruits, céréales,...) de Souci (Souci *et al.*, 1989), (annexe 12, tableaux A & B) et des articles généraux sur la chélation de l'aluminium, (Yokel, 1994), (Figure 34). Nous avons retenu dix molécules chélatrices :

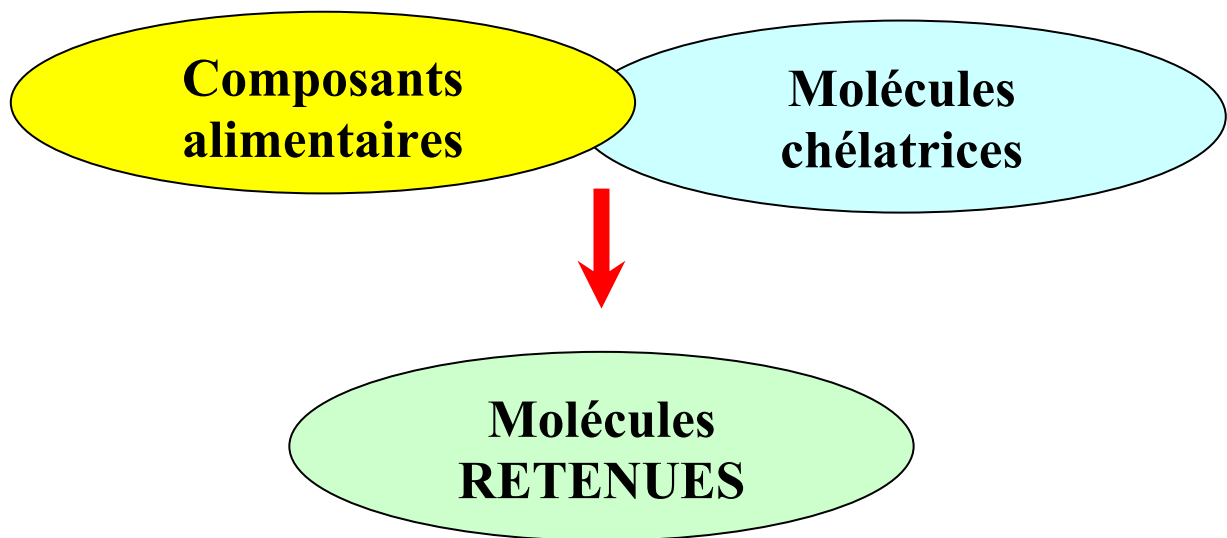


Figure 34 : Schéma de choix des molécules chélatrices

Les molécules retenues sont :

- 1- Acide acétique.
- 2- Acide ascorbique.
- 3- Acide butyrique.
- 4- Acide citrique et ses sels de lithium, sodium, et potassium.
- 5- Acide lactique et ses sels de lithium, sodium, et potassium.
- 6- Acide malique.
- 7- Acide Oxalique et ses sels de lithium, sodium, et potassium.
- 8- Acide succinique.
- 9- Arginine.
- 10- Histidine.

1.2. CHOIX DES CONDITIONS EXPERIMENTALES

1.2.1. Choix des concentrations

Nous avons choisi 4 concentrations :

- Les concentrations basses, médianes, et hautes des molécules étudiées correspondant à celles retrouvées dans les produits alimentaires, tels que présentées dans la table de composition de Souci *et al.* (1989).
- Une quatrième concentration a été étudiée pour pouvoir comparer les différentes molécules entre elles. Nous avons arbitrairement choisi de travailler à équimolarité de la quantité d'aluminium retenu dans notre test.

1.2.2. Choix des blancs réactifs

Plusieurs blancs ont été réalisés de façon à éliminer les risques de contamination par les molécules chélatrices (molécule chélatrice sans ajout d'aluminium) ; ainsi que l'effet de l'eau sur la mise en solution de l'aluminium (aluminium en présence d'eau).

1.2.3. Choix des températures

L'aluminium étant utilisé à la fois pour la conservation et la cuisson des aliments, nous avons retenu deux températures : la température ambiante (22°C qui est la température contrôlée de la salle blanche), et la température d'ébullition de l'eau, afin de tester l'influence de la température sur la mise en solution de l'aluminium. Plusieurs essais ont été effectués pour définir les conditions optimums et sont décrits au paragraphe 1-9.

1.2.4. Choix du temps d'incubation

Le temps de contact a été fixé à 1 heure, ce délai étant un compromis entre les durées de cuisson des aliments et la réalisation du test complet dans la journée.

1.2.5. Choix du volume réactionnel et des tubes

Un volume réactionnel final de 5 ml a été retenu de façon à réaliser les tests dans des tubes à essai de volume courant (15 ml).

De façon à pouvoir travailler à ébullition et à température ambiante, les tubes à essai (Sarstedt®, Gudensberg, Allemagne) utilisés sont en polypropylène avec des bouchons coiffant à vis.

L'absence de contamination de ces tubes a été vérifiée (annexe 13) selon le protocole du laboratoire. Celui-ci consiste à mettre en contact 10 tubes avec une solution d'EDTA 0,5 mmol durant 3 heures et à mesurer l'aluminium de l'EDTA par rapport à des calibrants préparés dans ce réactif. Toutes les mesures doivent être indétectables.

Les résultats ont été satisfaisants, nous n'avons pas trouvé de contamination, car toutes les concentrations étaient inférieures à la limite de détection de la méthode.

1.3. PRINCIPE SCHEMATIQUE DES TESTS

Chaque test est réalisé en double pour évaluer la variabilité intra série et comprend quatre batteries de quatre tubes.

Les deux premières comprennent des concentrations croissantes de chélateur en présence d'aluminium. Les deux dernières comprennent les mêmes concentrations de chélateur sans aluminium (blancs réactifs).

Le test est répété au minimum deux fois des jours différents de façon à évaluer la variabilité inter séries.

Essai	Blanc Al	Chel1	Chel2	Chel3
Aluminium	X	X	X	X
chélateur	0	min	moy	max
eau désionisée	qsp 5 ml			

Blancs réactifs	Zéro	Blanc Chel1	Blanc Chel2	Blanc Chel3
chélateur	0	min	moy	max
eau désionisée	qsp 5 ml			

La concentration et la nature de l'aluminium ont fait l'objet de différents essais qui sont décrits au paragraphe 1-5.

La préparation de ces tests est réalisée dans une salle blanche de classe 1000 pour éviter les contaminations lors de la préparation.

Les tubes bouchés sont mis à incuber durant une heure soit dans la salle blanche (température ambiante) soit à ébullition.

Les conditions d'incubation ont fait l'objet d'une mise au point qui est décrite au paragraphe 1-5.

Après l'incubation, nous avons centrifugé immédiatement les tubes pendant 10 minutes à 3500 tr/min. L'aluminium est dosé immédiatement dans le surnageant après une dilution adéquate dans l'eau désionisée réalisée dans des tubes en polypropylène Sarstedt® puis transvasé dans des godets en polystyrène dont l'absence de contamination a été vérifiée selon le protocole décrit au paragraphe 1-2. Lors de l'évaluation des contaminations, certains godets ont été retrouvés contaminés, nous avons donc décidé de placer les sachets de godets pour nos dosages d'aluminium dans la salle blanche, et de les maintenir à l'abri des poussières jusqu'à leur mise sur l'échantillonneur du spectromètre d'absorption atomique.

1.4. DOSAGE DE L'ALUMINIUM

Les quantités d'aluminium solubilisées ont été mesurées selon la méthode du laboratoire par Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique à effet Zeeman (SAAE), en utilisant un tube à plateforme et un calibrage externe.

Calibrants :

Solution mère: à 30 mmol.L^{-1} , préparée à partir de sulfate double d'aluminium et de potassium [K Al (SO₄), 12H₂O] Prolabo Normapur (Paris, France). Calibrants contenant 0,1 à $1,8 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ d'aluminium.

Programmation du spectromètre d'absorption atomique (Perkin Elmer modèle 3030, Norwalk, CT) :

La programmation de l'appareil de Perkin Elmer est indiquée en annexe 3.

1.5. MISE AU POINT DES AUTRES CONDITIONS DU TEST

Cette mise au point a été réalisée avec l'acide acétique.

L'acide acétique utilisé est de l'acide acétique 99,8% de PROLABO (Paris, France). Pour cette molécule, les trois concentrations sont les suivantes :

- La concentration la plus haute est de 12,8 mmol.L⁻¹ et correspond à celle retrouvée dans le vin rouge (77mg/100g ; Souci *et al.*, 1989).
- La concentration la plus basse est de 0,59 mmol.L⁻¹ et correspond à celle retrouvée dans les épinards (3,55 mg/100g ; Souci *et al.*, 1989).
- La concentration moyenne est de 3,99 mmol.L⁻¹.

Ces concentrations ont été extrapolées à un volume de 5 ml, en prenant une densité de 1.

1.5.1. Premier essai avec 0,35g d'aluminium

Dans un premier temps nous avons commencé les manipulations en utilisant du papier aluminium avec des pesées de 0,35g.

L'incubation des tubes bouchés à 100°C a été réalisée dans une étuve et celle à température ambiante dans une pièce à température non contrôlée.

Nous avons dosé les échantillons dans un premier temps sur l'Hitachi 8270 (Kyoto, Japon ; conditions opératoires décrites en annexe 3), en utilisant des calibrants à 0 ; 0,1 ; 0,2 et 0,3µmol.L⁻¹. Les valeurs obtenues dans ces conditions étant très élevées, nous avons donc augmenté les concentrations des calibrants à 0 ; 0,3 ; 0,6 et 0,9µmol.L⁻¹. Les valeurs restant supérieures à la concentration du dernier calibrant, nous avons utilisé un autre spectromètre d'absorption atomique, (Perkin Elmer 3030, Norwalk, CT, USA) de façon à ne pas induire d'effet mémoire au niveau du spectromètre destiné à l'analyse de trace d'aluminium dans les échantillons biologiques et des calibrants à 0 ; 0,3 ; 0,6 ; 0,9 ; 1,2 ; 1,5 et 1,8µmol.L⁻¹ que nous avons utilisé pendant toutes les expérimentations.

Les valeurs obtenues après quatre essais sur deux jours sont très élevées, peu répétables et reproductibles et certains échantillons sont contaminés (tableau 36).

Acide Acétique	[C] mmol.L ⁻¹	0	0,59	3,99	12,8
Ambiante	Papier	1,705	10,095	15,48	7,23
		1,685	18,895	10,225	11,015
		3,665	13,815	13,325	15,275
		2,355	15,315	16,54	16,2
	Moyenne	2,35	14,53	13,89	12,43
	Blanc	2,875	0,18	0,17	0,15
		0,095	0,24	0,145	0,1
		0,115	0,04	0,03	2,37
		0,005	0,015	0,015	0,01
	Moyenne	0,77	0,12	0,09	0,66
Ebullition	Papier	71	88,6	96,675	107,375
		46,9	77,55	103,05	107,2
		60,95	115,95	120,9	139,875
		139,2	138,725	137,625	134,7
	Moyenne	79,51	105,21	114,56	122,29
	Blanc	0,06	-0,025	0,085	0,03
		4,9	-0,05	-0,1	26,375
		1,65	1,34	1,03	8,225
		0,695	3,6	3,475	3,35
	Moyenne	1,83	1,22	1,12	9,50

Tableau 36 : Influence de l'acide acétique sur le relargage de l'aluminium en utilisant un film d'aluminium (0,35g). La concentration de l'aluminium est exprimée en µmol.L⁻¹.

Nous avons exprimé volontairement les résultats en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ car nous cherchons à ce niveau à obtenir des résultats comparables pour le relargage de l'aluminium. Pour cette même raison, nous avons indiqué l'intégralité des valeurs obtenues. Les valeurs signalées en gras sont celles qui semblent aberrantes et qui sont probablement dues à une contamination.

1.5.2. Utilisation de 10 mg d'aluminium – essai d'amélioration du contact entre la solution et le papier d'aluminium

Nous avons donc modifié l'expérimentation en réduisant les pesées d'aluminium à 0,010 g. Par ailleurs, pour évaluer le rôle, soit d'un mauvais contact entre l'aluminium et le liquide, soit d'une contamination aléatoire du film aluminium, en l'absence de répétabilité, nous avons décidé de faire une manipulation sans addition de chélateur à température ambiante en prenant une pesée de 0,01g soit 10 mg d'aluminium et en utilisant différentes conditions opératoires. Trois conditions opératoires ont été sélectionnées (tableau 37). Les essais ont été réalisés en cinq exemplaires le même jour. Le test A correspond au blanc des essais précédents, le test B permet un meilleur contact entre le liquide et la feuille d'aluminium, et le test C utilise un chélateur puissant utilisé au laboratoire pour la décontamination du matériel sensible aux acides.

Etape	Essai	A	B	C
1	Al papier, mg	10	10	10
2	Eau désionisée, ml	5	5	0
2	EDTA 0,5 mmol, ml	0	0	5
3	Bain à ultrasons		5 min puis élimination de l'eau à la pastette	5 min puis élimination de l'EDTA à la pastette
4	Eau désionisée, ml		5	5
5	Bain à ultrasons			5 min puis élimination de l'eau à la pastette
6	Eau désionisée, ml			5
7	Incubation 1 heure à température ambiante	Pièce	Pièce	Pièce
8	Centrifugation et dosage dans le surnageant			

Tableau 37 : Influence de différentes conditions de manipulations (avec ou sans bain à ultrasons et avec ou sans EDTA) sur la quantité d'aluminium mis en solution par l'eau désionisée

Les étapes 5 et 6 de l'essai C ont été répétées trois fois.

Les résultats de ces tests sont :

- pour les essais A, les valeurs sont répétables avec un relargage en moyenne de quantités d'aluminium de $1,15 \mu\text{mol.L}^{-1}$ (SD : $0,15 \mu\text{mol.L}^{-1}$; n=5).
- Nous avons obtenu des valeurs beaucoup plus élevées pour les quantités relarguées d'aluminium lors des essais B, (moyenne de $4,43 \mu\text{mol.L}^{-1}$), et des variations importantes (SD : $2,06 \mu\text{mol.L}^{-1}$, n=5).
- Des quantités très élevées d'aluminium ont été obtenues lors des essais C, (moyenne de $15,64 \mu\text{mol.L}^{-1}$, SD : $5,9 \mu\text{mol.L}^{-1}$, n=5).

En conclusion pour ces tests :

- Nous avons considéré que les essais du test A étaient les plus répétables.
- Pour les essais des tests B, nous avons conclu que l'effet du bain à ultrasons peut aider à augmenter le contact entre la feuille d'aluminium et la solution, mais entraîne une imprécision importante.
- Les tests C, nous ont permis de confirmer que l'effet solubilisant de l'EDTA $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ était beaucoup trop important pour pouvoir l'utiliser en tant que solution de décontamination ; en effet, les feuilles d'aluminium sont transformées à l'état de poudre, éliminée par centrifugation des tubes avant mesure de l'aluminium.
- A partir des résultats des tests A, B, et C, nous avons décidé de poursuivre avec le test A, en augmentant l'attention portée à la préparation des échantillons de façon à éviter le plus possible le risque de contamination.

Nous avons décidé de préparer des expérimentations à deux températures ambiantes, la première sur la paillasse mais dans une pièce à température contrôlée et la deuxième, en utilisant l'étuve à 25°C afin de réguler la température ambiante. La température de la pièce de travail peut, en effet, varier entre 19 et 27°C ce qui peut avoir une incidence sur les résultats.

1.5.3. Influence de la variabilité de la température – essai à deux températures ambiantes

Nous avons réalisé des expériences en suivant le test A, pour étudier l'effet de l'acide acétique à température ambiante sur la feuille d'aluminium (10 mg de pesée).

Lorsque nous avons fait l'expérience, la température ambiante de la salle blanche était de $22^{\circ}\text{C} \pm 1$, nous avons procédé à huit essais ($n=8$) sur quatre jours différents.

Une autre expérience a été réalisée en maintenant la température de l'étuve à $25^{\circ}\text{C} \pm 2$, nous avons réalisé dans ce cas là quatre essais ($n=4$) sur deux jours différents.

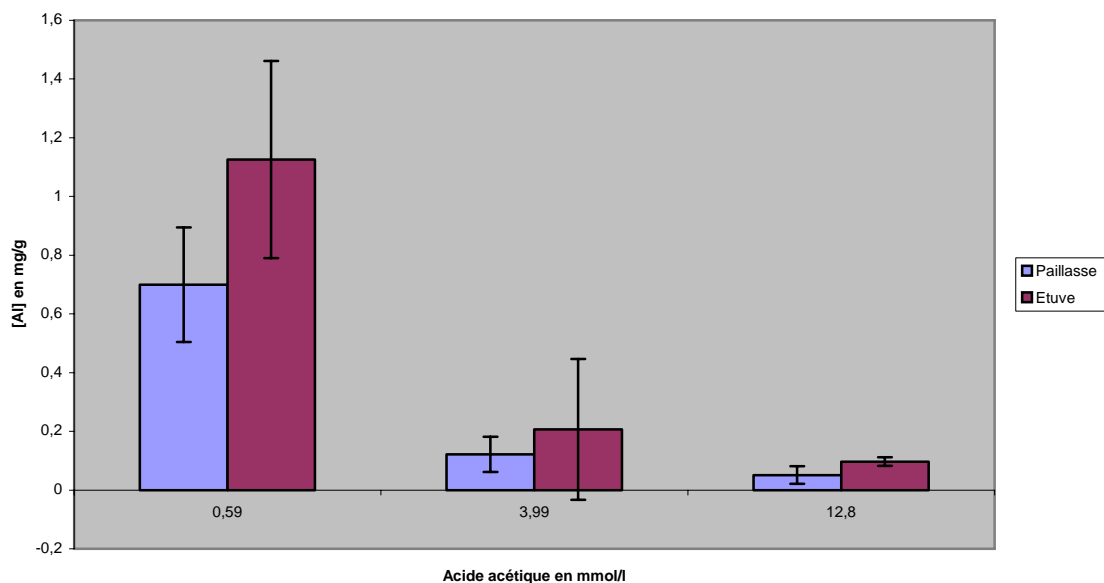


Figure 35 : Test de l'acide acétique à deux températures ambiantes différentes

Nature de la température ambiante	Salle blanche (Paillasse)			Etuve		
Ac Acétique (mmol.L ⁻¹)	0,59	3,99	12,8	0,59	3,99	12,8
n	6	8	8	4	4	4
J	4	4	4	2	2	2
m	0,699	0,1219	0,051	1,125	0,206	0,096
SD	0,195	0,059	0,029	0,335	0,239	0,014
CV	0,278	0,491	0,578	0,297	1,158	0,153

Tableau 38 : Comparaison de l'effet de la concentration d'acide acétique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante (obtenue par deux moyens différents).

Nous avons observé une courbe décroissante avec l'augmentation de la concentration de l'acide acétique (figure 35), comme lors de certains essais avec 0,35 g de papier aluminium. Les valeurs obtenues ne sont pas très élevées et parfois elles sont contrairement confondues à ce que nous attendions, les valeurs ne sont pas plus reproductibles et répétables lors de l'incubation dans l'étuve que lors de l'incubation en salle blanche, probablement en lien avec la moins bonne régulation thermique. Les valeurs sont également plus élevées probablement en lien avec la différence de température (tableau 38).

En conclusion nous avons décidé de choisir pour le facteur de température ambiante, la température ambiante « de paillasse » pour améliorer la précision des résultats, nous avons décidé de remplacer les feuilles d'aluminium par des granules d'aluminium.

1.5.4. Comparaison entre les feuilles d'aluminium et les granulés

Nous avons étudié l'influence de l'acide acétique à température ambiante et à ébullition avec l'aluminium sous forme de granulés ou de papier en utilisant 10 mg de pesée :

Nature d'Al	Papier			Granulé		
Ac Acétique (mmol.L ⁻¹)	0,59	3,99	12,8	0,59	3,99	12,8
n	8	8	8	6	6	6
J	4	4	4	3	3	3
m	1,062	0,122	0,051	0,285	0,957	0,114
SD	0,705	0,060	0,029	0,053	0,719	0,095
CV	0,663	0,491	0,578	0,185	0,752	0,827

Tableau 39 : Comparaison du relargage de l'aluminium par l'acide acétique en utilisant l'aluminium en feuille et en granulés à température ambiante, Al exprimé en mg/g.

Nature d'Al	Papier			Granulé		
Ac Acétique (mmol.L ⁻¹)	0,59	3,99	12,8	0,59	3,99	12,8
n	3	3	3	8	7	8
J	2	2	2	4	4	4
m	1,084	5,604	15,212	0,099	0,746	2,198
SD	0,702	3,121	6,356	0,076	0,267	0,862
CV	0,648	0,557	0,418	0,770	0,358	0,392

Tableau 40 : Influence de l'acide acétique sur le relargage d'aluminium en granulés et en papier à température d'ébullition Al exprimé en mg/g.

- La répétabilité avec les granulés d'aluminium est globalement similaire à celle obtenue avec le papier.
- Nous avons obtenu à température d'ébullition une croissance des quantités d'aluminium relarguées avec l'augmentation de la concentration de l'acide acétique.

- Nous avons obtenu à température ambiante, que notre courbe croit jusqu'à la concentration de 3,99 mmol.L⁻¹ si l'aluminium est sous forme de granulés, puis la courbe décroît avec l'augmentation de la concentration de l'acide acétique.
- Nous avons obtenu à température ambiante, en utilisant les feuilles d'aluminium une courbe décroissante avec l'augmentation de la concentration de l'acide acétique, ceci pour toutes les séries. Ce phénomène est donc indépendant de la relativement mauvaise répétabilité et reproductibilité

En conclusion, nous avons retenu les granulés (LABOSI FISHER (Elancourt, France) d'une pureté à 99,5 %) : parce que :

- Ils sont plus faciles à utiliser.
- Ils évitent la contamination de la coupe du papier d'aluminium.
- Il y a un meilleur contact entre l'aluminium en granulés et la solution testée.

1.5.5. Test de l'acide acétique en utilisant l'aluminium en granulés avec ou sans agitation

Nous avons décidé dans un premier temps, d'ajouter un facteur d'agitation très doux (agitateur rotatif) afin de vérifier si ce facteur, pouvait aider à améliorer la précision.

Nous avons préparé des expérimentations en testant l'influence de l'acide acétique à température ambiante et à ébullition avec l'aluminium en granulés (10 mg de pesée), en utilisant une agitation rotative. Celle-ci est réalisée à l'aide d'un bain marie agitant (pour la température d'ébullition) ou d'un agitateur orbital (pour la température ambiante).

Les résultats sont indiqués dans le tableau 41 :

Facteur	granulé agitation			granulé sans agitation		
Ac acétique (mmol.L ⁻¹)	0,59	3,99	12,8	0,59	3,99	12,8
n	6	6	6	6	6	6
J	3	3	3	3	3	3
m	1,609	1,786	0,192	0,285	0,957	0,114
SD	0,545	0,823	0,131	0,053	0,719	0,095
CV	0,339	0,461	0,680	0,185	0,752	0,827

Tableau 41 : Comparaison de l'effet de la concentration d'acide acétique avec et sans agitation sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante, Al exprimé en mg/g.

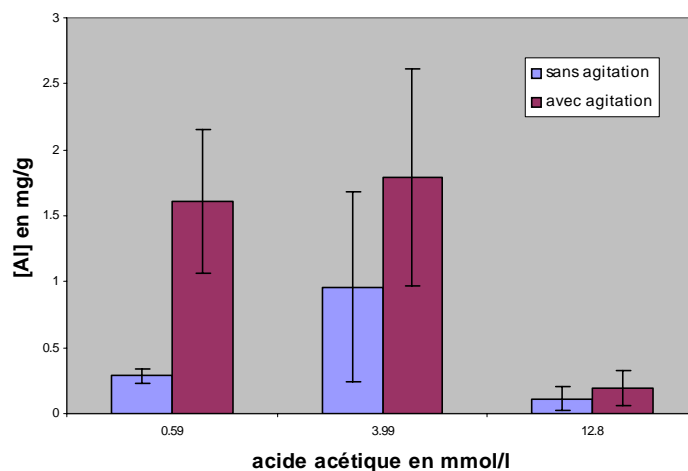


Figure 36 : Effet de l'agitation sur l'influence d'acide acétique sur le relargage d'Al à température ambiante

A température ambiante, la quantité d'aluminium libérée atteint un maximum à une concentration de 3,99 mmol.L⁻¹ d'acide acétique, puis cette quantité diminue lorsqu'on continue à augmenter la concentration d'acide acétique, que le test soit réalisé avec ou sans agitation.

Par contre, à concentration d'acide acétique identique la quantité d'aluminium libérée est plus importante lorsque le test est réalisé avec agitation.

Facteur	granulé agitation			granulé sans agitation		
Acide acétique en (mmol.L ⁻¹)	0,59	3,99	12,8	0,59	3,99	12,8
n	2	2	2	8	7	8
m	0,463	3,207	10,727	0,097	0,746	2,198
SD	0,199	2,353	2,076	0,076	0,267	0,862
CV	0,432	0,733	0,193	0,770	0,358	0,392

Tableau 42 : Influence de l'acide acétique sur le relargage d'aluminium en granulés avec et sans agitation à température d'ébullition, Al exprimé en mg/g.

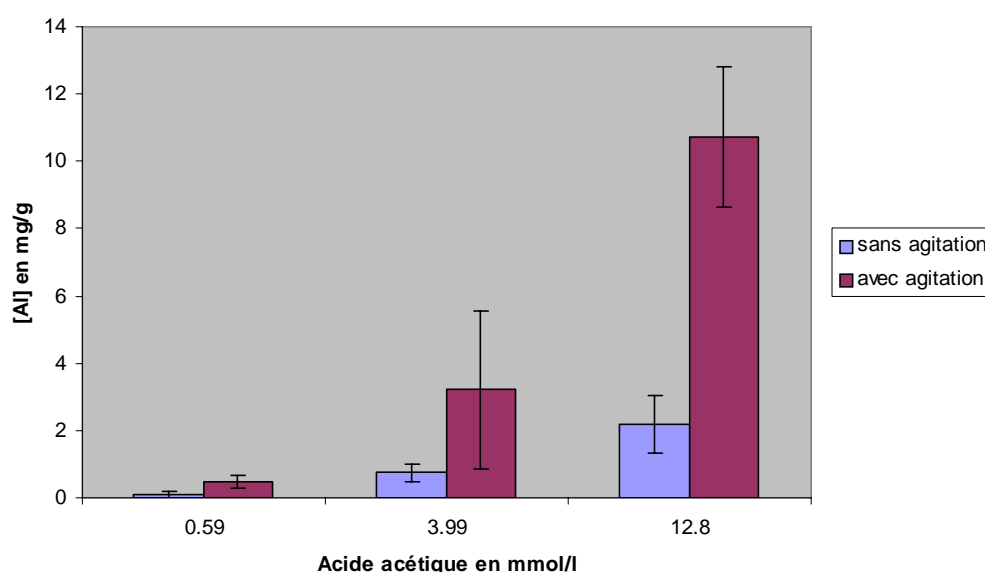


Figure 37 : Effet de l'agitation sur l'influence d'acide acétique sur le relargage d'Al à température d'ébullition

A température d'ébullition, on remarque une croissance des quantités d'aluminium relarguées avec l'augmentation de concentration de l'acide acétique mais la précision est mauvaise. Comme à température ambiante, les quantités d'aluminium relarguées sont plus élevées avec agitation.

En conclusion, nous avons décidé d'éliminer le facteur d'agitation. En effet, l'agitation permet d'augmenter les quantités relarguées de l'aluminium aux deux températures surtout à température d'ébullition mais n'améliore pas forcément la précision. Par ailleurs, l'agitation dans un bain marie oscillant à ébullition est assez délicate à réaliser car les tubes peuvent se déboucher en raison de la chaleur et de la différence de pression entre l'intérieur et l'extérieur des tubes, même si le polypropylène peut théoriquement supporter jusqu'à 130°C. Enfin, toujours à température d'ébullition, certains tubes, sous l'effet de l'agitation peuvent sortir de leur portoir de fixation.

D'après les résultats de l'influence de la concentration d'acide acétique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante, nous avons décidé de faire un test avec un nombre plus important de concentrations.

1.5.6. Test de l'influence de l'acide acétique à température ambiante avec des concentrations croissantes

Nous avons réalisé un test à température ambiante en utilisant l'aluminium en granulés avec des concentrations consécutives d'acide acétique de 1,66 ; 3,33 ; 4,99 ; 6,66 ; 8,33 ; 9,99 ; 11,65 et 13,32 mmol.L⁻¹, afin de vérifier l'effet de concentration. Quatre essais ont été réalisés sur deux jours.

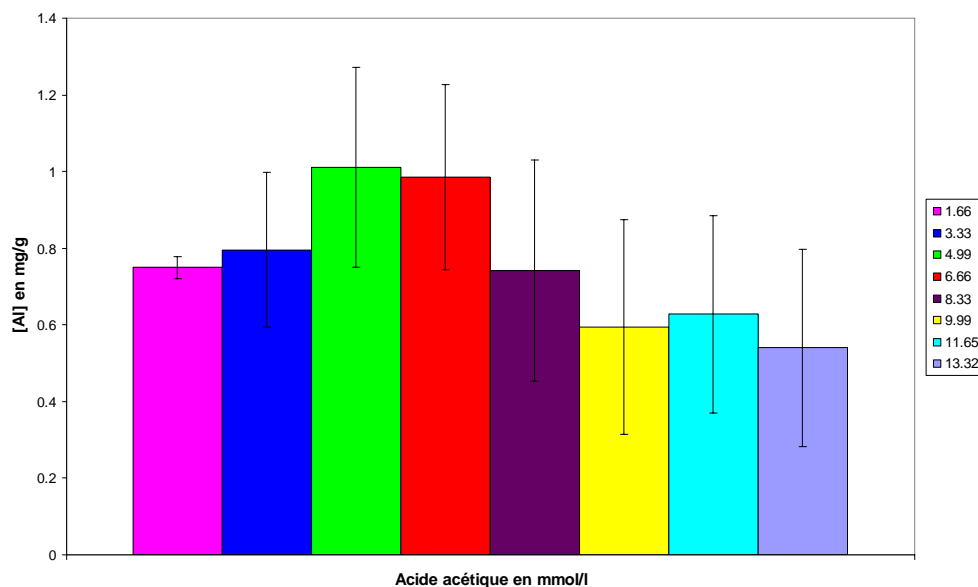


Figure 38 : Effet de concentration d'acide acétique sur le relargage d'aluminium granulés en température ambiante

Nous avons observé que la solubilisation de l'aluminium atteint un maximum à la concentration de 4,99 mmol.L⁻¹ d'acide acétique, puis elle commence à diminuer. Les valeurs obtenues sont peu répétables (voir tableau 43 ci-après).

Ces résultats permettent de comprendre les divergences observées lors des essais présentés dans le paragraphe 1.5. L'augmentation de la concentration à température ambiante n'a pas un effet linéaire sur la quantité d'aluminium solubilisée, ceci pouvant s'expliquer par la faiblesse des échanges entre solution et aluminium à température ambiante et par la formation de chélates différents en fonction des rapports molaires (voir chapitre 1 de partie bibliographe).

Acide acétique (mmol.L ⁻¹)	1,66	3,33	4,99	6,66	8,33	9,99	11,65	13,32
Moyenne	0,749	0,796	1,011	0,985	0,741	0,594	0,627	0,541
Ecart-type	0,056	0,403	0,521	0,482	0,577	0,560	0,515	0,515

Tableau 43 : Influence de la concentration d'acide acétique à température ambiante sur la quantité d'aluminium solubilisée

1.6. METHODE SELECTIONNEE

Comme indiqué au paragraphe 1-3, chaque test est réalisé en double et sur au minimum deux jours différents. Dans toutes les manipulations, nous avons utilisé l'aluminium granulé avec des pesées de 0,010 g soit 10 mg.

Essai	Zéro	Blanc chélate	Blanc Al	Essai Chélate
Aluminium granulé, mg	0	0	10	10
Chélateur, ml	0	X	0	X
eau désionisée	Qsp 5 ml			

Les concentrations utilisées sont fonction du chélateur testé et de l'essai réalisé et seront précisées au niveau de chaque essai.

La préparation de ces tests est réalisée dans une salle blanche de classe 1000 pour éviter les contaminations lors de la préparation.

Les tubes bouchés sont mis à incuber durant une heure soit dans la salle blanche (température ambiante de 22°C +/- 1°C) soit à ébullition (étuve à 100+/- 1°C) sans agitation.

L'aluminium est dosé immédiatement dans le surnageant de centrifugation après une dilution adéquate dans l'eau désionisée réalisée dans des tubes en polypropylène Sarstedt® puis transvasé dans des godets en polystyrène.

Les quantités d'aluminium solubilisées ont été mesurées par Spectrométrie d'Absorption Atomique Electrothermique à effet Zeeman (SAAE), en utilisant un tube à plateforme et un calibrage externe. La solution standard d'aluminium mère à 30 mmol.L⁻¹ est préparée à partir de Sulfate double d'aluminium et de potassium [K Al (SO₄), 12H₂O].

Les calibrants contiennent de 0,3 à 1,8 µmol.L⁻¹ d'aluminium.

2. INFLUENCE DE LA NATURE DU CHELATEUR

2.1. BUT DU TEST

Nous avons comparé le pouvoir de dissolution des dix molécules décrites dans la partie (1).

2.2. REACTIFS

Acide acétique (C₂H₄O₂, H₂O) 99,8% de PROLABO (Paris, France).

Acide ascorbique (C₆H₈O₆) 99,7% de RIEDEL-DE HAËN AG (SEELZE, Allemagne).

Acide butyrique (C₄H₈O₂) 99,5% de SIGMA (St. Louis, MO, USA).

Acide citrique (C₆H₈O₇, H₂O) 99% de PROLABO (Paris, France).

Acide lactique (C₃H₆O₃) 99% de PROLABO (Paris, France).

Acide malique (C₄H₆O₅) 98% de SIGMA (St. Louis, MO, USA).

Acide oxalique (C₂H₂O₄, 2H₂O) 99% de PROLABO (Paris, France).

Acide succinique (C₄H₆O₄) 99,5% de MERCK (Darmstadt, Allemagne).

Arginine (C₆H₁₄N₄O₂, HCl) 98% de SIGMA (St. Louis, MO, USA).

Histidine (C₆H₉N₃O₂) 99 % de MERCK (Darmstadt, Allemagne).

2.3. CONCENTRATION UTILISEE

Pour ces molécules, nous avons préparé un protocole en testant chaque molécule dans un rapport molaire de un avec l'aluminium.

2.4. ANALYSES STATISTIQUES

Les valeurs sont exprimées en moyenne \pm SD. Les données ont été comparées par l'utilisation de test ANOVA, test PLSD Fisher, en utilisant le logiciel Statview, (SAS Institute, Cary, NC, USA). Une probabilité de 0,05 a été retenue comme seuil de significativité.

2.5. QUANTITE D'ALUMINIUM LIBEREE PAR L'EAU DESIONISEE

La quantité relarguée lors du contact de l'eau désionisée avec l'aluminium est montrée dans le tableau 44, exprimée en mg/g.

Température	Ambiante	Ebullition
m	0,004	0,0215
SD	0,002	0,0106
n	105	105

Tableau 44 : Quantité d'aluminium relarguée par l'effet de l'eau désionisée (mg/g)

La quantité relarguée d'aluminium lors du contact avec de l'eau désionisée à température d'ébullition est cinq fois plus élevée que celle obtenu à température ambiante.

2.6. EFFET DE LA NATURE DU CHELATEUR A TEMPERATURE AMBIANTE

Les résultats obtenus sont montrés dans la figure 39 et le tableau en annexe 14.

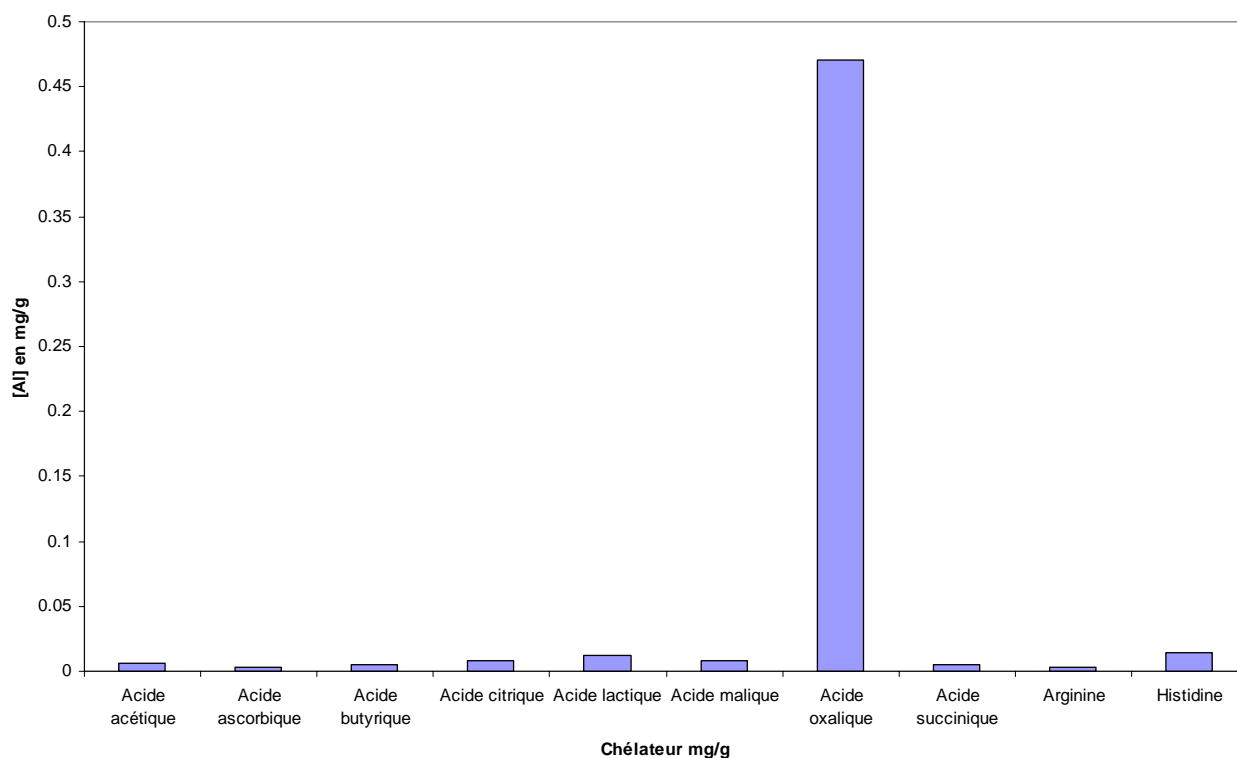


Figure 39 : Influence de la nature du chélateur sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante. Les résultats sont exprimés en mg/g d'aluminium granulé

➤ Tests statistiques

Nous avons obtenu par le test ANOVA à température ambiante un $p < 0,0001$, qui nous indique qu'il y a un effet significatif global du chélateur, donc nous avons réalisé un test PLSD de Fisher pour voir où se situaient les différences. Les résultats de ce dernier test sont indiqués dans le tableau en annexe 14 et ils montrent qu'à température ambiante les effets de la nature du chélateur sur la mise en solution de l'aluminium peuvent être résumés dans l'équation suivante :

Acide oxalique > Histidine = Acide lactique = Acide citrique = Acide malique = Acide acétique = Acide succinique = Acide butyrique = Arginine = Acide Ascorbique

Nous avons donc trouvé que l'acide oxalique solubilise une quantité significativement plus élevée d'aluminium que les autres molécules.

Les autres chélateurs: histidine, l'acide lactique, l'acide citrique, l'acide malique, l'acide acétique, l'acide succinique, l'acide butyrique, l'arginine et l'acide ascorbique relarguent tous des quantités comparables dans les conditions du test.

2.7. EFFET DE LA NATURE DU CHELATEUR A TEMPERATURE D'EBULLITION

Les résultats obtenus présentés dans la figure 40 et le tableau en annexe 14.

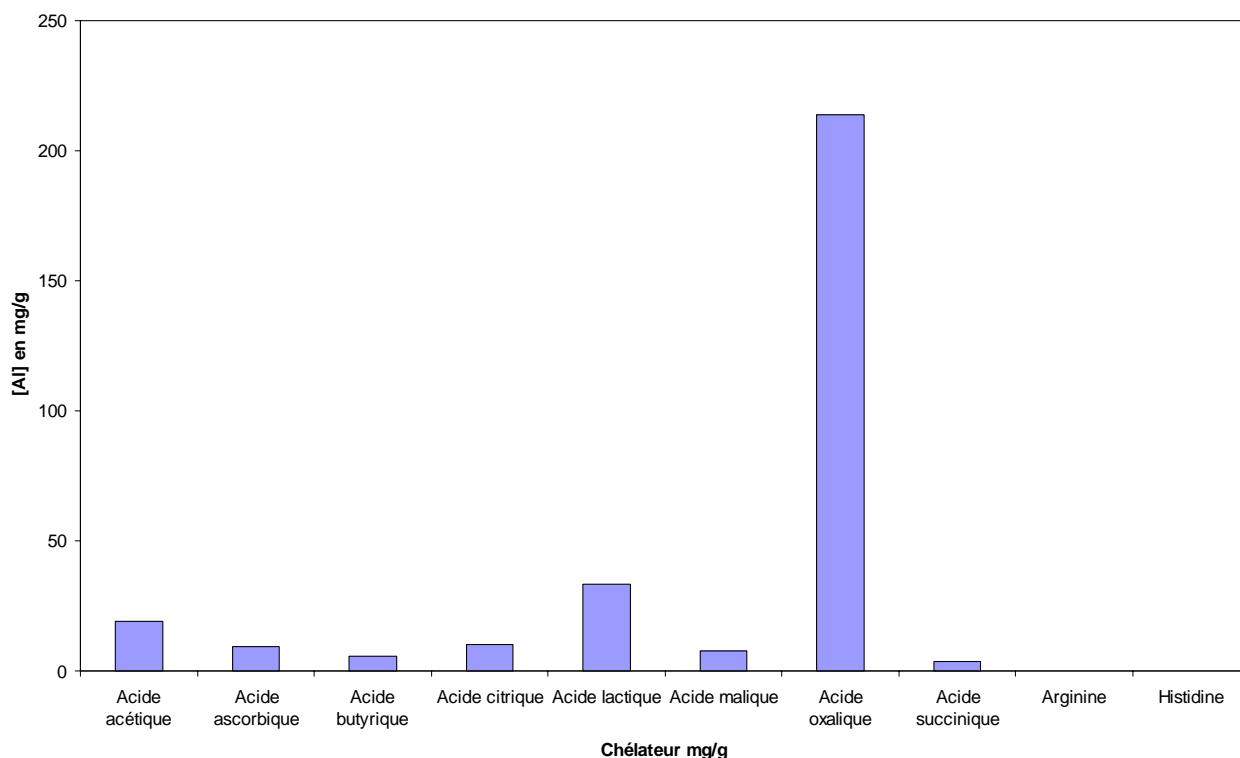


Figure 40 : Influence de la nature du chélateur sur la quantité d'aluminium mise en solution à température d'ébullition. Les résultats sont exprimés en mg/g d'aluminium granulé

➤ Tests statistiques

Nous avons obtenu par le test ANOVA à température d'ébullition un $p < 0,0001$, qui indique la présence d'un effet global de la nature des chélateurs, donc nous avons réalisé un test PLSD de Fisher pour savoir quels étaient les chélates significativement différents. Les résultats de ce test dernier sont indiqués dans le tableau en annexe 14. Ils montrent qu' l'influence de la nature des chélates est plus complexe à température d'ébullition.

L'arginine et l'histidine sont les molécules qui possèdent le moins d'effet solubilisant à température d'ébullition parmi toutes les molécules étudiés dans les conditions du test.

L'acide oxalique est l'acide qui possède le plus fort effet à température d'ébullition dans les conditions du test. La quantité d'aluminium libérée est significativement plus élevée que celle obtenue avec les autres molécules et est en moyenne de 214 mg/g d'aluminium.

L'acide lactique est l'acide qui possède le deuxième plus fort effet à température d'ébullition dans les conditions du test. La quantité d'aluminium libérée, qui est en moyenne de 33,325 mg/g d'aluminium est significativement différente de celle des autres molécules (histidine, acide oxalique, acide citrique, acide malique, acide acétique, acide succinique, acide butyrique, arginine et acide ascorbique).

L'acide acétique est l'acide qui possède le troisième plus fort effet à température d'ébullition dans les conditions du test. La quantité d'aluminium libérée en moyenne, qui est de 19,258 mg/g d'aluminium est significativement différente de celle de toutes les autres molécules, (histidine, acide oxalique, acide citrique, acide malique, acide lactique, acide succinique, acide butyrique, arginine et acide ascorbique).

Les acides citrique, ascorbique et malique libèrent des quantités d'aluminium significativement plus importantes d'aluminium que l'histidine ou l'arginine.

Les quantités d'aluminium libérées par l'acide butyrique, l'acide succinique, l'histidine et l'arginine ne sont pas significativement différentes. Les quantités d'aluminium libérées par l'acide citrique, ascorbique, malique, butyrique, et succinique ne sont pas significativement différentes.

3. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION A TEMPERATURE AMBIANTE

3.1. BUT DU TEST

Dans cette partie, nous avons étudié les effets de la concentration, pour chaque molécule, décrites dans la partie (1).

3.2. REACTIFS

Les réactifs utilisés dans ce test sont les molécules décrites dans le paragraphe 2-2.

3.3. CONCENTRATION UTILISEE

Nous avons effectué le test avec plusieurs concentrations qui ont été définies au paragraphe 1-3. Pour ces molécules, les trois concentrations correspondent à celles retrouvées dans les aliments (annexe 12) dans la table de composition des aliments de Souci (Souci *et al.*, 1989), qui sont les suivantes :

- La concentration la plus basse C1.
- La concentration moyenne C2.
- La concentration la plus élevée C3.

Chélateur \ Concentration (mmol.L ⁻¹)	Concentration la plus basse C1	Concentration moyenne C2	Concentration la plus élevée C3
Acide acétique	0,59	3,99	12,8
Acide ascorbique	0	0,97	6,47
Acide butyrique	13,62	102,16	295,12
Acide citrique	0,38	15,2	152
Acide lactique	0,44	46,6	133
Acide malique	0,45	29,83	423,56
Acide oxalique	0	2,68	32,8
Acide succinique	0,19	1,23	4,23
Histidine	0,39	23,2	92,8

Tableau 45 : Concentrations des molécules étudiées

3.4. ANALYSES STATISTIQUES

Nous avons fait des tests ANOVA pour tester à température ambiante l'effet de la concentration. Ce test est complété par un test PLSD de Fisher pour étudier l'effet des concentrations deux à deux si le test ANOVA est significatif.

3.5. RESULTATS ET TESTS STATISTIQUES

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 41 et l'annexe 15.

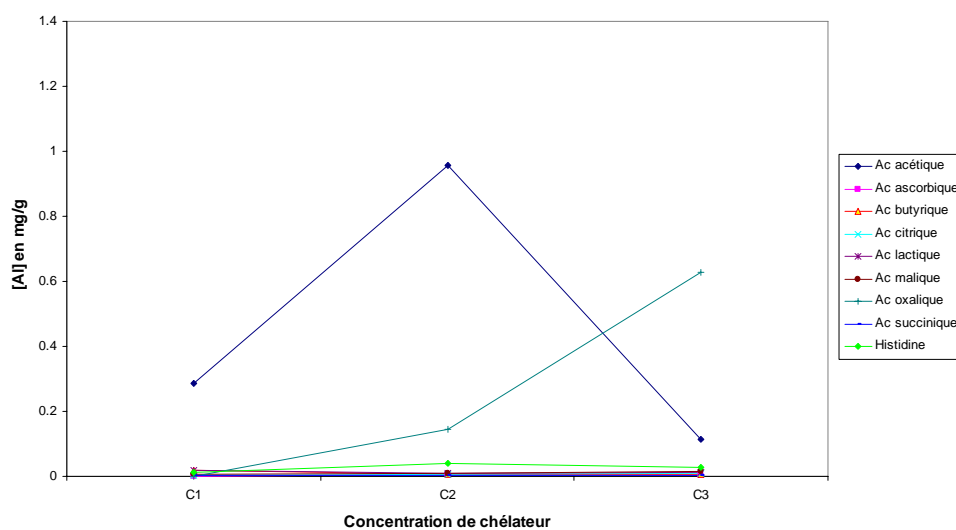


Figure 41 : Effet de la concentration de chélateur sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

➤ Tests statistiques

Nous avons obtenu par le test ANOVA pour chaque molécule les résultats montrés dans le tableau suivant.

Chélateur	Test ANOVA	p
Acide acétique		0,0082
Acide ascorbique		0,0003
Acide butyrique		0,0166
Acide citrique		0,1076
Acide lactique		<0,0001
Acide malique		0,0019
Acide oxalique		0,0026
Acide succinique		0,4030
Histidine		<0,0001

Tableau 46 : Test ANOVA testant l'influence de la concentration de chaque chélateur sur la solubilisation de l'aluminium à température ambiante

Les résultats des tests PLSD de Fisher pour le relargage de l'aluminium en fonction de la concentration, pour chaque molécule sont indiqués dans le tableau suivant.

Chélateur	C1 vs C2	C1 vs C3	C2 vs C3
Acide acétique	0,0143	0,4922	0,0034
Acide ascorbique	-	-	0,0003
Acide butyrique	0,0099	0,0135	0,8504
Acide citrique	-	-	-
Acide lactique	<0,0001	0,0002	0,3219
Acide malique	0,0140	0,0006	0,0602
Acide oxalique	-	-	0,0026
Acide succinique	-	-	-
Histidine	<0,0001	<0,0001	0,0006

Tableau 47 : Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration de chaque chélateur sur la solubilisation de l'aluminium à température ambiante

A température ambiante, la concentration intermédiaire d'acide acétique de 3,99 mmol.L⁻¹ conduit à des valeurs significativement plus élevées que les deux autres concentrations dans les conditions du test.

Les concentrations d'aluminium du C3 de l'acide ascorbique sont inférieurs et ceci de façon significative à celles de C2.

Les concentrations d'aluminium relarguées par la plus faible concentration d'acide butyrique sont significativement supérieures à celles obtenues avec les deux autres concentrations testées C1>C3=C2.

La quantité d'aluminium relarguée ne varie pas avec la concentration de l'acide citrique.

A température ambiante la concentration d'acide lactique la plus faible permet de solubiliser des quantités significativement plus importantes que les concentrations plus élevées.

A température ambiante la quantité d'aluminium relarguée est significativement plus basse avec la concentration testée la plus basse d'acide malique.

Les concentrations d'aluminium libérées en présence de la concentration C2 d'acide oxalique sont inférieures et ceci de façon significative à celles libérées par C3.

A température ambiante la quantité d'aluminium relarguée ne varie pas avec la concentration de l'acide succinique dans les conditions du test.

A température ambiante et dans les conditions du test, la quantité d'aluminium libérée augmente significativement entre la concentration la plus basse et la concentration intermédiaire puis diminue significativement lorsque la concentration augmente, la quantité solubilisée par la concentration C3 est significativement plus importante que celle libérée par la concentration testée la plus basse d'Histidine.

4. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION A TEMPERATURE D'EBULLITION

4.1. BUT DU TEST

Dans cette partie, nous avons étudié les effets de la concentration, pour chaque molécule, décrites dans la partie (1) sur le relargage de l'aluminium à température d'ébullition.

4.2. MISE EN ŒUVRE DU TEST

Les réactifs utilisés, les concentrations et les tests statistiques utilisés dans ce test sont strictement identiques à ceux utilisés lors des essais à température ambiante.

4.3. RESULTATS ET TESTS STATISTIQUES

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 42 et l'annexe 16.

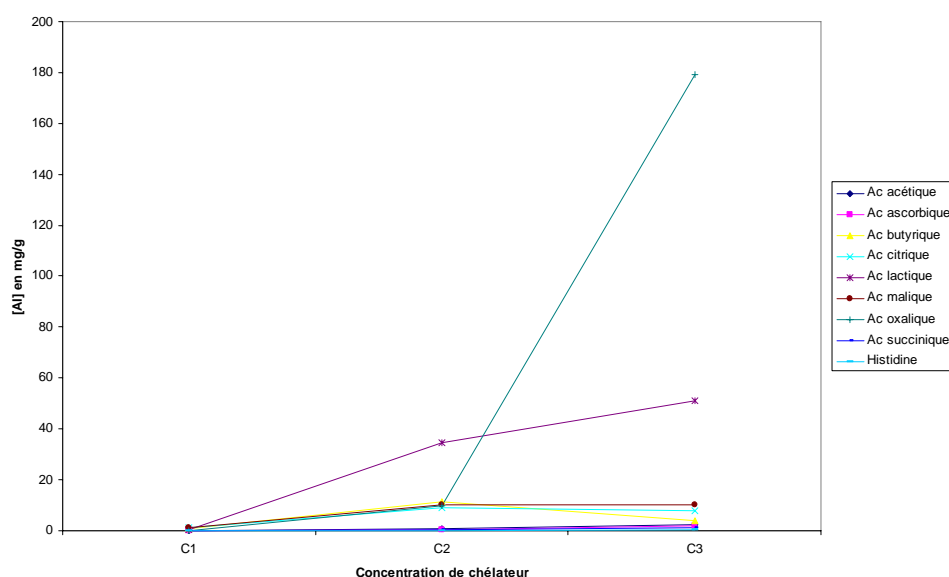


Figure 42 : Effet de la concentration de chélateur sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

➤ Tests statistiques

Nous avons obtenu par le test ANOVA pour chaque molécule les résultats montrés dans le tableau suivant.

Chélateur	Test ANOVA	p
Acide acétique		<0,0001
Acide ascorbique		0,0030
Acide butyrique		0,0080
Acide citrique		0,0004
Acide lactique		0,0002
Acide malique		<0,0001
Acide oxalique		<0,0001
Acide succinique		0,0002
Histidine		<0,0001

Tableau 48 : Test ANOVA testant l'influence de la concentration de chaque chélateur sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition

Les résultats des tests PLSD de Fisher pour le relargage de l'aluminium en fonction de la concentration, pour chaque molécule sont indiqués dans le tableau suivant.

Chélateur	C1 vs C2	C1 vs C3	C2 vs C3
Acide acétique	0,0292	<0,0001	<0,0001
Acide ascorbique	-	-	0,0030
Acide butyrique	0,0030	0,3008	0,0168
Acide citrique	0,0002	0,0006	0,6103
Acide lactique	0,0018	<0,0001	0,0930
Acide malique	<0,0001	<0,0001	0,9885
Acide oxalique	-	-	<0,0001
Acide succinique	0,1061	<0,0001	0,0014
Histidine	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Tableau 49 : Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration de chaque chélateur sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition

A température d'ébullition la quantité d'aluminium libérée dans le surnageant augmente significativement avec la concentration d'acide acétique.

La quantité d'aluminium relarguée augmente significativement lorsque la concentration d'acide ascorbique augmente.

A température d'ébullition les concentrations d'aluminium sont significativement plus élevées avec la concentration intermédiaire d'acide butyrique qu'avec les concentrations C1 et C3. $C2 > C3 = C1$.

La quantité d'aluminium relarguée augmente significativement avec la concentration d'acide citrique ($C2 > C1$) pour atteindre un plateau à partir de C2.

A température d'ébullition, les effets des concentrations croissantes d'acide lactique sont similaires à ceux de l'acide citrique : $C3 = C2 > C1$.

A température d'ébullition les effets de concentrations croissantes d'acide malique sont comparables aux deux molécules précédentes $C2 = C3 > C1$.

La quantité d'aluminium relarguée augmente significativement lorsque la concentration d'acide oxalique augmente. A température d'ébullition la quantité d'aluminium libérée dans le surnageant est significativement plus élevée avec la concentration d'acide succinique la plus forte, les deux concentrations les plus faibles conduisant à des résultats comparables. A température d'ébullition la quantité d'aluminium libérée dans le surnageant augmente significativement avec la concentration d'Histidine.

5. INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

5.1. BUT DU TEST

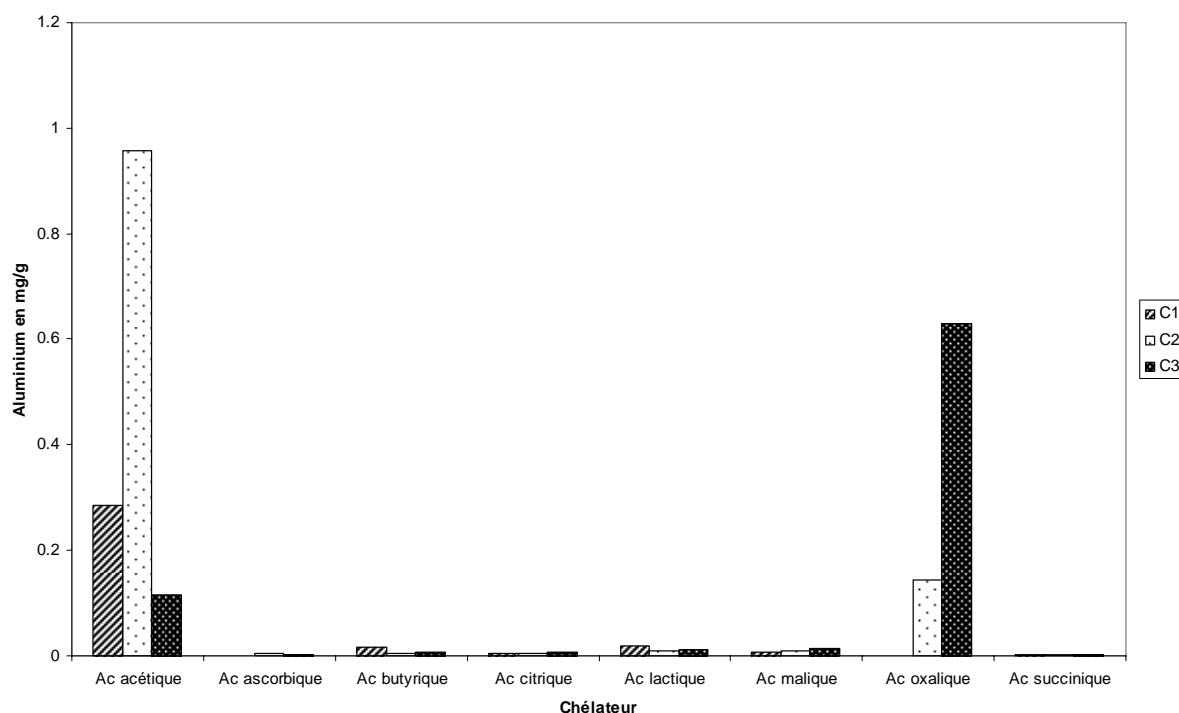
Dans cette partie, nous avons comparé le relargage de l'aluminium obtenu à température ambiante et à ébullition, en tenant compte de la concentration, pour chaque molécule, décrites dans la partie 1.

5.2. ANALYSES STATISTIQUES

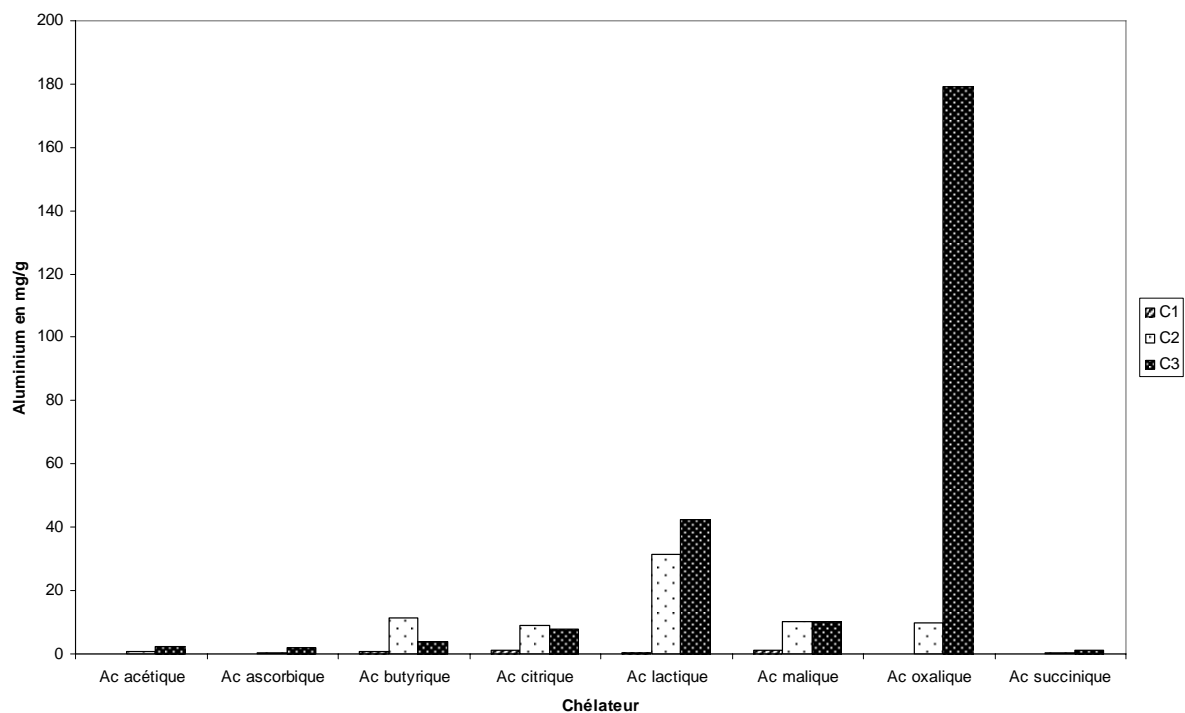
Les tests statistiques utilisés sont des tests ANOVA avec mesures répétées pour tester globalement l'effet de la température à un facteur afin d'évaluer l'impact de la concentration dans l'analyse. L'analyse a porté sur les 4 concentrations utilisées. Des tests de (t) Student ont été réalisés lorsque l'effet de la température était fonction de la concentration. Le seuil de signification a été fixé à 0,05.

5.3. RESULTATS ET TESTS STATISTIQUES

Les résultats obtenus sont présentés dans la figure 43 et l'annexe 17.



(A)



(B)

Figure 43 : Influence de la température sur le relargage d'aluminium

A : Température ambiante. B : Température ébullition

Nous pouvons remarquer que l'effet de la température est significatif et qu'il est fonction de la concentration. Le relargage d'aluminium est plus important à température d'ébullition qu'à température ambiante.

6. INFLUENCE DE LA FORME CHIMIQUE DE LA MOLECULE

6.1. BUT DU TEST

Nous avons étudié l'influence de la forme chimique de trois molécules ayant des pouvoirs de dissolution importants et présentes dans de nombreux aliments (lactate, oxalate, citrate) en comparant les formes acides à différentes formes salifiées par des ions monovalents (Na, K et Li), ceci aux 2 températures retenues et à plusieurs concentrations.

6.2. REACTIFS

Les réactifs utilisés dans ce test sont les molécules acides, les sels de lithium, les sels de sodium, les sels de potassium des acides citrique, lactique et oxalique.

Les références des acides ont déjà été indiquées au paragraphe 2.1

Tri-lithium citrate tetrahydrate (C₆H₅Li₃O₇, 4H₂O) 99,5% de FLUKA (CH, Buchs, Suisse).
 Tri-sodium citrate dihydrate (C₆H₅Na₃O₇, 2H₂O) 99,5% de FLUKA (CH, Buchs, Suisse).
 Tri-potassium citrate (C₆H₅O₇K₃) de SIGMA (St. Loui, MO, USA).
 Lactate de lithium (C₃H₅O₃Li) 98% de SIGMA (St. Loui, MO, USA).
 Lactate de sodium (C₃H₅O₃Na) 99% de FLUKA (CH, Buchs, Suisse).
 Lactate de potassium, en solution (C₃H₅O₃K) 60% de FLUKA (CH, Buchs, Suisse).
 Di-lithium oxalate (C₂O₄Li₂) de SIGMA (St. Loui, MO, USA).
 Di-sodium oxalate (C₂O₄Na₂) de SIGMA (St. Loui, MO, USA).
 Di-potassium oxalate monohydrate (C₂K₂O₄.H₂O) 99,5% de FLUKA (CH, Buchs, Suisse).

6.3. CONCENTRATIONS UTILISEES

Nous avons effectué le test avec plusieurs concentrations comme indiqué au paragraphe 1.3. Les concentrations utilisées sont celles indiquées pour les acides correspondants aux paragraphes 3.3 ainsi que la concentration de 74,1 mmol.L⁻¹, correspondant à une iso-molarité entre le chélate et la quantité d'aluminium.

6.4. ANALYSES STATISTIQUES

Les tests statistiques utilisés sont des tests ANOVA avec mesures répétées pour tester globalement l'effet de la température, à deux facteurs afin d'évaluer l'impact de la concentration et du cation dans l'analyse. Des tests t de Student ou de Fischer ont été réalisés lorsque l'effet de la température était fonction de la concentration et/ou du cation. Le seuil de significativité a été fixé à 0,05.

6.5. RESULTATS ET TESTS STATISTIQUES

6.5.1. Acide lactique et ses sels de lithium, sodium et potassium

Les résultats sont présentés dans les tableaux 50- 51 et figure 44.

Facteur	p ANOVA
concentration	<0,0001
cation	<0,0001
température	<0,0001
concentration *cation	<0,0001
température*cation	<0,0001
température*concentration	<0,0001
température*concentration*cation	<0,0001

Tableau 50 : Résultats du test AVOVA avec mesures répétées (température) et deux facteurs (concentration et nature chimique) pour tester l'influence de différentes concentrations d'acide lactique ou de ses sels sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante ou à ébullition

Nous avons trouvé que le test est significatif, il y a donc un effet de la température, de la concentration et du cation, ainsi que des interactions entre ces différents facteurs. Pour déterminer où se situaient les différences, nous avons effectué des tests complémentaires.

[lactate]	m± SD (ambiante)	m± SD (ébullition)	n	p student	ANOVA (effet cation)	
					ambiante	ébullition
mmol.L ⁻¹	mg/g	mg/g				
0,44 H ⁺	0,020±0,002	0,263±0,049	4	<0,0001	<0,0001	<0,0001
0,44 Li ⁺	0,003±0,001	0,032±0,009	4	0,0010		
0,44 Na ⁺	0,003±0,000	0,022±0,001	4	<0,0001		
0,44 K ⁺	0,002±0,001	0,022±0,006	4	0,0006		
46,6 H ⁺	0,010±0,002	31,522±14,537	4	0,0006	<0,0001	<0,0001
46,6 Li ⁺	0,027±0,001	0,491±0,058	4	<0,0001		
46,6 Na ⁺	0,054±0,008	1,228±0,170	4	<0,0001		
46,6 K ⁺	0,072±0,012	0,923±0,003	4	<0,0001		
74,1 H ⁺	0,012±0,002	33,092±4,971	5	<0,0001	<0,0001	<0,0001
74,1 Li ⁺	0,027±0,010	0,624±0,095	4	<0,0001		
74,1 Na ⁺	0,038±0,003	2,684±0,002	4	<0,0001		
74,1 K ⁺	0,059±0,004	0,996±0,388	4	0,0029		
133 H ⁺	0,012±0,001	42,609±25,611	4	0,0034	<0,0001	0,0002
133 Li ⁺	0,020±0,002	1,833±0,163	4	<0,0001		
133 Na ⁺	0,065±0,014	8,753±1,350	4	<0,0001		
133 K ⁺	0,135±0,021	4,025±0,004	4	<0,0001		

Tableau 51 : Résultats de l'influence de la concentration de l'acide lactique et ses sels : sur la mise en solution d'aluminium en fonction de la température

Quelque soit la nature du cation et la concentration utilisée, la quantité d'aluminium libérée est significativement plus importante à température d'ébullition qu'à température ambiante

Nous avons étudié l'effet du cation à chaque température et chaque concentration, à l'aide d'un test ANOVA. Les résultats, indiqués dans le tableau 51 précédent montrent que l'influence du cation est significative quelque soit la concentration et la température.

L'influence de la forme et de la concentration de chaque molécule à température ambiante est présentée dans la figure 44.

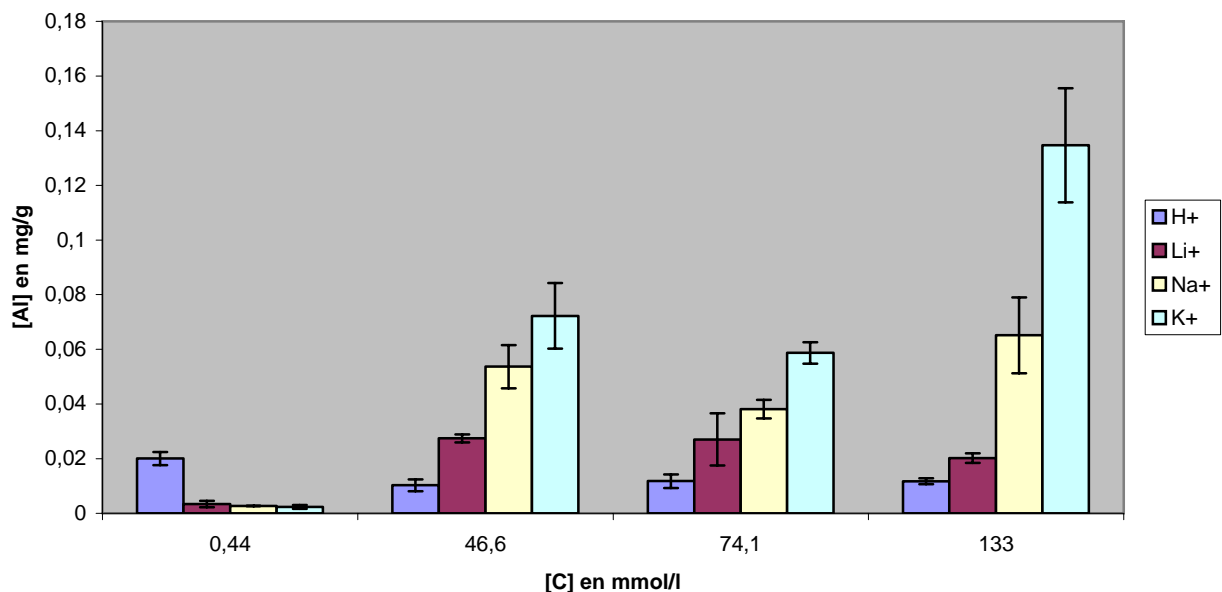


Figure 44 : Effet des cations de l'acide lactique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Le test PLSD de Fisher effectué pour chaque concentration et pour chaque molécule conduit aux résultats suivants (tableau 52)

[C] mmol.L ⁻¹	[0,44]	[46,6]	[74,1]	[133]
H+/Li+	<0,0001	0,0060	0,0008	0,3591
H+/Na+	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
H+/K+	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Li+/Na+	0,4848	0,0003	0,0119	0,0003
Li+/K+	0,3082	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Na+/K+	0,7373	0,0037	0,0001	<0,0001

Tableau 52 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique du lactate pour chaque concentration à température ambiante sur la quantité d'aluminium mise en solution

A la concentration la plus basse, la forme acide met en solution des quantités d'aluminium plus importantes que les formes salifiées.

Aux deux concentrations intermédiaires, l'influence de la nature du cation sur la mise en solution de l'aluminium est la suivante : K⁺>Na⁺>Li⁺>H⁺

A la concentration la plus élevée, la forme potassique libère plus d'aluminium dans le milieu réactionnel que la forme sodique, elle même solubilisant plus d'aluminium que les formes lithium ou acide (K⁺>Na⁺>Li⁺=H⁺).

L'effet de la concentration pour chaque molécule à température ambiante a été évalué par un test PLSD de Fisher qui a conduit aux résultats indiqués dans le tableau 53.

Cation Concentrations	H+	Li+	Na+	K+
[0,44]/[46,6]	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[0,44]/[74,1]	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[0,44]/[133,0]	<0,0001	0,0004	<0,0001	<0,0001
[46,6]/[74,1]	0,3560	0,9170	0,0199	0,1442
[46,6]/[133,0]	0,3326	0,0612	0,0705	<0,0001
[74,1]/[133,0]	0,9189	0,0738	0,0005	<0,0001

Tableau 53 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration de lactate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température ambiante

La quantité d'aluminium mise en solution par la forme acide à température ambiante est significativement plus élevée à la concentration la plus basse, les autres concentrations utilisées conduisant à des résultats comparables.

Pour la forme lithium, la concentration la plus basse, libère significativement moins d'aluminium dans le milieu réactionnel que les 3 autres concentrations.

Pour la forme sodée, la mise en solution de l'aluminium augmente avec la concentration. Toutefois, les valeurs d'aluminium libérées dans le milieu réactionnel à la concentration de 74,1 mmol.L⁻¹ sont plus faibles que celles libérées par une concentration de 46,6 ou 133,0 mmol.L⁻¹. Ces résultats inattendus sont peut être à relier aux fluctuations de l'imprécision.

Pour la forme potassique, la solubilisation de l'aluminium augmente lorsque la concentration augmente, les concentrations intermédiaires (46,6 et 74,1 mmol.L⁻¹) n'induisant pas d'effet significativement différent.

Les résultats obtenus à température d'ébullition sont présentés dans la figure 45.

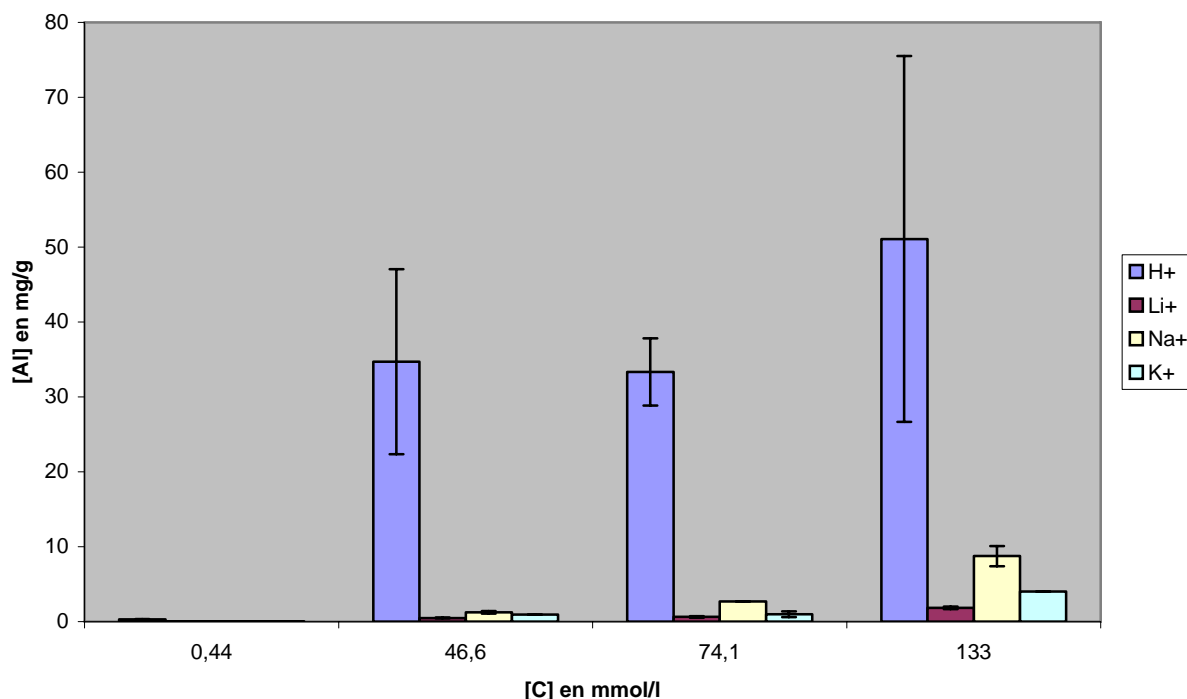


Figure 45 : Effet des cations de l'acide lactique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

Les tests PLSD de Fischer en fonction de la concentration et de la forme de lactate sont présentés dans les deux tableaux suivants

[C] mmol.L ⁻¹	[0,44]	[46,6]	[74,1]	[133]
H+/Li+	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0001
H+/Na+	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0005
H+/K+	<0,0001	<0,0001	<0,0001	0,0002
Li+/Na+	0,6210	0,8899	0,2962	0,5138
Li+/K+	0,6210	0,9353	0,8475	0,8350
Na+/K+	1,000	0,9543	0,3890	0,6542

Tableau 54 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique du lactate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température d'ébullition

Quelle que soit la concentration utilisée, la forme acide libère des quantités d'aluminium supérieures aux formes salifiées.

Cation Concentration	H+	Li+	Na+	K+
[0,44]/[46,6]	0,0003	<0,0001	0,0276	<0,0001
[0,44]/[74,1]	0,0005	<0,0001	0,0001	<0,0001
[0,44]/[133,0]	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[46,6]/[74,1]	0,8647	0,0821	0,0106	0,6067
[46,6]/[133,0]	0,0543	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[74,1]/[133,0]	0,0384	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Tableau 55 : Test PLSD de Fisher testant l'effet de la concentration pour chaque molécule sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel à température d'ébullition

Pour les formes acides, lithium et potassium, la solubilisation de l'aluminium augmente lorsque la concentration augmente, les concentrations intermédiaires (46,6 et 74,1 mmol.L⁻¹) n'induisant pas d'effet significativement différent.

Pour la forme sodium, la solubilisation de l'aluminium augmente significativement avec la concentration.

6.5.2. Acide oxalique et ses sels de lithium, sodium et potassium

Les résultats du test ANOVA sont présentés dans le tableau 56.

Facteur	p ANOVA
concentration	<0,0001
cation	<0,0001
température	<0,0001
oxalate *cation	<0,0001
température*cation	<0,0001
température*concentration	<0,0001
température*concentration*cation	<0,0001

Tableau 56 : Résultats du test ANOVA avec mesures répétées (influence de la température) et deux facteurs (nature du cation et concentration) testant l'influence de différentes concentrations d'acide oxalique ou de ses sels sur la quantité d'aluminium mise en solution à température ambiante ou d'ébullition

Nous avons trouvé que le test est significatif, indiquant qu'il y a un effet de la température, de la concentration et du cation ainsi que des interactions fortes entre ces 3 facteurs. Pour déterminer où se situaient les différences, nous avons effectué des tests t de Student ou de Fischer à chaque concentration pour chaque molécule. Les résultats sont présentés dans les tableaux (57-61) et les figures (46,47) suivants.

[oxalate] <i>mmol.L⁻¹</i>	m± SD (ambiante) <i>mg/g</i>	m± SD (ébullition) <i>mg/g</i>	n	p student	ANOVA (effet cation)	
					<i>ambiante</i>	<i>ébullition</i>
2,68H ⁺	0,144±0,061	9,991±0,547	6	<0,0001	0,0026	<0,0001
2,68 Li ⁺	0,078±0,006	0,921±0,001	4	<0,0001		
2,68 Na ⁺	0,061±0,009	1,298±0,145	4	<0,0001		
2,68 K ⁺	0,039±0,004	1,496±0,067	4	<0,0001		
32,8 H ⁺	0,629±0,292	179,327±21,367	6	<0,0001	0,0186	<0,0001
32,8 Li ⁺	0,936±0,001	1,794±0,078	4	<0,0001		
32,8 Na ⁺	0,792±0,266	8,176±0,665	4	<0,0001		
32,8 K ⁺	0,402±0,001	9,427±0,780	4	<0,0001		
74,1H ⁺	0,471±0,073	213,958±20,958	4	<0,0001	<0,0001	<0,0001
74,1 Li ⁺	2,284±0,271	1,999±0,002	4	0,0802		
74,1 Na ⁺	1,188±0,167	6,777±2,024	6	<0,0001		
74,1K ⁺	0,941±0,000	5,383±0,003	4	<0,0001		

Tableau 57 : Résultats de l'influence de la concentration et de la température sur la quantité d'aluminium mise en solution par l'acide oxalique et ses sels

Quelque soit la nature du cation et la concentration utilisée, la quantité d'aluminium libérée est significativement plus importante à température d'ébullition qu'à température ambiante, excepté pour l'oxalate de lithium à la concentration de 74,1 mmol.L⁻¹.

Comme avec l'acide lactique, la nature du cation a un effet significatif quelque soit la concentration et la température.

L'influence de la nature du cation en fonction de la concentration sur les quantités d'aluminium solubilisées à température ambiante est présentée dans la figure 46.

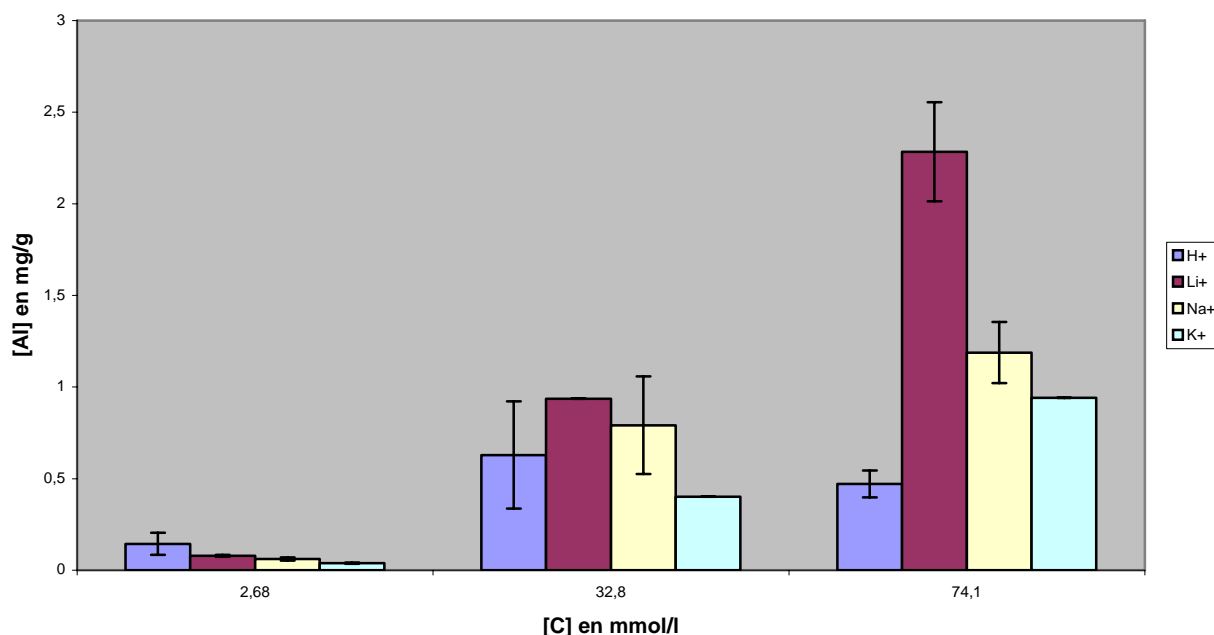


Figure 46 : Effet des cations de l'acide oxalique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Les tests PLSD de Fisher testant l'influence de la nature du cation pour chaque concentration sur la quantité d'aluminium mise en solution sont indiqués dans le tableau 58.

[C] mmol.L ⁻¹	[2,68]	[32,82]	[74,10]
H+/Li+	0,0151	0,0429	<0,0001
H+/Na+	0,0036	0,2577	<0,0001
H+/K+	0,0006	0,1220	0,0012
Li+/Na+	0,5171	0,3553	<0,0001
Li+/K+	0,1508	0,0033	<0,0001
Na+/K+	0,4068	0,0218	0,0347

Tableau 58 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique de l'oxalate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température ambiante

A la concentration la plus faible, la forme acide libère des quantités d'aluminium significativement plus importantes que les formes salifiées.

A la concentration intermédiaire, les quantités d'aluminium solubilisées dans le milieu réactionnel sont plus élevées avec la forme lithium que la forme acide ou potassique ; la forme sodique libère également plus d'aluminium que la forme potassique.

A la concentration la plus forte, des quantités décroissantes d'aluminium sont libérées en fonction du cation dans l'ordre suivant : Li+>Na+>K+>H+

Les tests PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration pour chaque molécule sur la quantité d'aluminium mise en solution sont indiqués dans le tableau 59.

Cation Concentration	H+	Li+	Na+	K+
[2,68]/[32,82]	0,0007	<0,0001	0,0001	<0,0001
[2,68]/[74,10]	0,0186	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[32,82]/[74,10]	0,2176	<0,0001	<0,0056	<0,0001

Tableau 59 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration d'oxalate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température ambiante

Les quantités d'aluminium libérées augmentent avec la concentration d'oxalate quelque soit la nature du cation. Un plateau est obtenu uniquement avec la forme acide. L'influence de la nature du cation et de la concentration en oxalate sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition est présentée dans la figure 47.

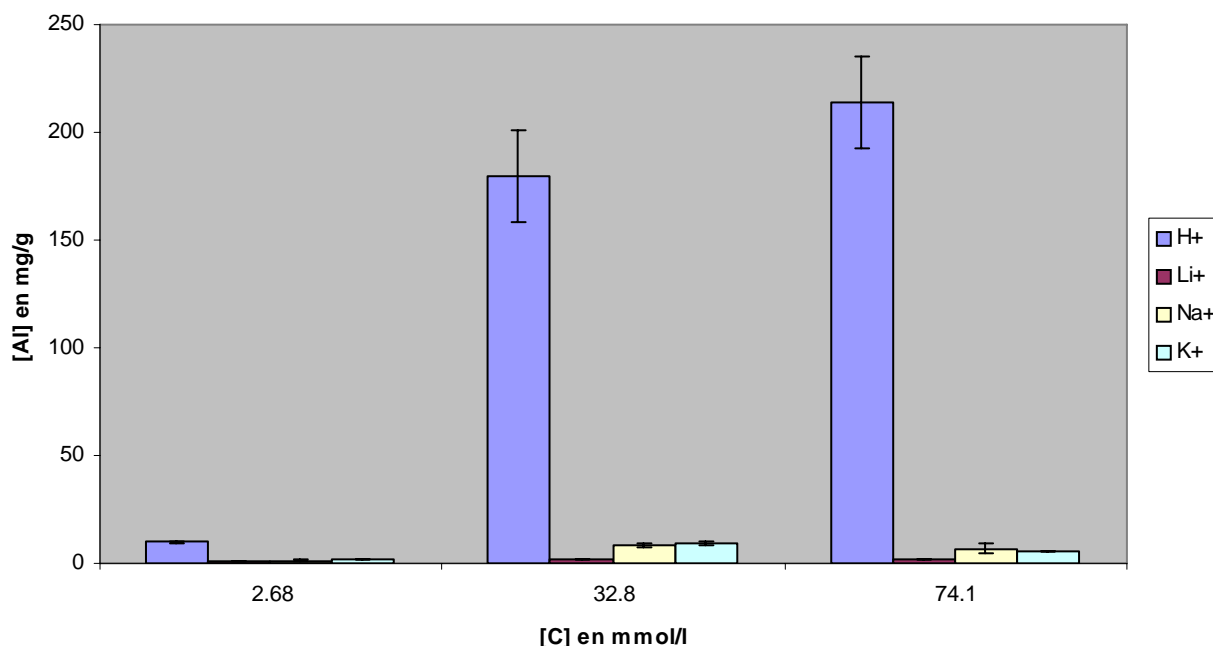


Figure 47 : Effet des cations de l'acide oxalique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

Les tests PLSD de Fisher testant l'influence du cation pour chaque concentration sur la quantité d'aluminium solubilisée dans le milieu réactionnel sont indiqués dans le tableau 60.

[C] mmol.L ⁻¹	[2,68]	[32,82]	[74,10]
H+/Li+	<0,0001	<0,0001	<0,0001
H+/Na+	<0,0001	<0,0001	<0,0001
H+/K+	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Li+/Na+	0,1346	0,4916	0,4615
Li+/K+	0,0294	0,4125	0,6321
Na+/K+	0,4162	0,8919	0,8284

Tableau 60 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique de l'oxalate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température d'ébullition

Quelque soit la concentration, la forme acide solubilise des quantités d'aluminium supérieures aux formes salifiées. A la concentration la plus faible, la forme potassique libère plus d'aluminium que la forme lithium.

Les tests PLSD de Fisher évaluant l'influence de la concentration pour chaque molécule sur la quantité d'aluminium libérée dans le milieu réactionnel sont présentés dans le tableau 61.

Cation Concentration	H+	Li+	Na+	K+
[2,68]/[32,82]	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[2,68]/[74,10]	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[32,82]/[74,10]	0,0067	0,0001	<0,1527	<0,0001

Tableau 61 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration d'oxalate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température d'ébullition

La quantité d'aluminium solubilisée dans le milieu réactionnel augmente lorsque la concentration augmente avec les forme acide et lithium. Avec la forme sodique un plateau est atteint dès 32,82 mmol.L⁻¹. Enfin, avec la forme potassique, la concentration intermédiaire libère plus d'aluminium que la concentration la plus élevée, elle même libérant des quantités d'aluminium supérieure à la concentration la plus faible.

6.5.3. Acide citrique et ses sels de lithium, sodium et potassium

Les résultats du test ANOVA avec mesures répétées sont présentés dans le tableau 62 ci-dessous.

Facteur	p ANOVA
concentration	<0,0001
cation	<0,0001
température	<0,0001
concentration *cation	<0,0001
température*cation	<0,0001
température*concentration	<0,0001
température*concentration*cation	<0,0001

Tableau 62 : Résultats du test ANOVA avec mesures répétées testant l'influence de la température en fonction de la nature du cation et de la concentration pour l'acide citrique.

Nous avons trouvé que le test est significatif, et qu'il y a une influence de la température, de la concentration et du cation ainsi que des interactions entre ces 3 facteurs. Pour déterminer où se situaient les différences, nous avons effectué des tests t de Student ou de Fischer à chaque concentration pour chaque molécule. Les résultats sont présentés dans les cinq tableaux (63-67) et les deux figures (48-49) suivantes.

[citrate] mmol.L ⁻¹	m± SD (ambiante)	m± SD (ébullition)	n	p student	ANOVA (effet cation)	
	mg/g	mg/g			ambiante	ébullition
0,38 H ⁺	0,004±0,002	1,098±0,462	6	0,0002	0,0003	<0,0001
0,38 Li ⁺	0,071±0,015	4,301±1,144	4	0,0003		
0,38 Na ⁺	0,108±0,057	3,023±0,557	4	<0,0001		
0,38 K ⁺	0,076±0,038	3,371±0,553	7	<0,0001		
15,2 H ⁺	0,005±0,002	8,874±3,655	6	0,0001	<0,0001	<0,0001
15,2 Li ⁺	7,417±0,950	35,419±6,465	4	0,0001		
15,2 Na ⁺	4,380±0,462	94,482±7,795	4	<0,0001		
15,2 K ⁺	2,055±0,754	120,322±11,233	6	<0,0001		
74,1 H ⁺	0,008±0,001	9,992±0,990	6	<0,0001	<0,0001	<0,0001
74,1 Li ⁺	114,743±9,546	242,983±0,003	4	<0,0001		
74,1 Na ⁺	67,478±11,024	647,970±44,084	4	<0,0001		
74,1 K ⁺	24,161±13,160	448,360±37,133	6	<0,0001		
152 H ⁺	0,008±0,004	8,032±3,155	6	<0,0001	<0,0001	<0,0001
152 Li ⁺	158,617±6,754	337,481±55,112	4	0,0007		
152 Na ⁺	145,075±29,932	877,439±55,114	4	<0,0001		
152 K ⁺	100,188±20,543	1097,529±136,637	6	<0,0001		

Tableau 63 : Résultats de l'influence de la concentration, de l'acide citrique ou ses sels et de la température sur la quantité d'aluminium relarguée

Quelque soit la nature du cation et la concentration utilisée, la quantité d'aluminium libérée est significativement plus importante à température d'ébullition qu'à température ambiante.

L'influence de la nature du cation est significative quelque soit la température et la concentration

L'influence de la nature du cation et de la concentration de citrate à température ambiante sur les quantités d'aluminium solubilisées est présentée dans la figure 48:

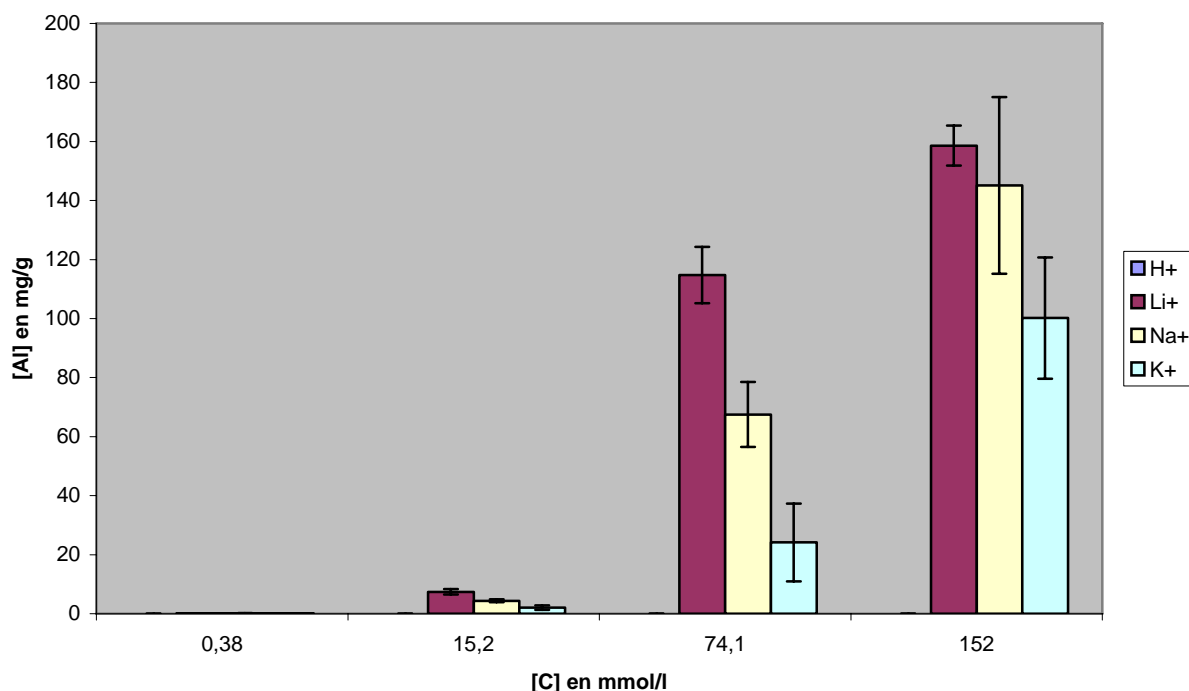


Figure 48: Effet des cations de l'acide citrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Les tests PLSD de Fisher testant l'influence de la nature de la molécule pour chaque concentration sur la mise en solution d'aluminium dans le milieu réactionnel sont indiqués dans le tableau 64.

[C] mmol.L ⁻¹	[0,38]	[15,2]	[74,1]	[152]
H+/Li+	0,0042	<0,0001	<0,0001	<0,0001
H+/Na+	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
H+/K+	0,0003	<0,0001	0,0005	<0,0001
Li+/Na+	0,1224	<0,0001	<0,0001	0,2916
Li+/K+	0,7365	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Na+/K+	0,1350	<0,0001	<0,0001	0,0011

Tableau 64 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique du citrate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température ambiante

A la plus faible concentration, les formes salifiées solubilisent plus d'aluminium dans le milieu réactionnel que la forme acide

Aux concentrations intermédiaires, la libération d'aluminium est décroissante, fonction de la nature du cation présent sur la molécule de citrate dans l'ordre suivant : Li+>Na+>K+>H+

A la concentration la plus élevée, l'ordre est comparable mais il n'y a pas de différence significative entre la forme lithium et sodique.

Les tests PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration pour chaque molécule sur la quantité d'aluminium relarguée sont indiqués dans le tableau 65.

Cation Concentrations	H+	Li+	Na+	K+
[0,38]/[15,2]	0,5150	0,1019	0,7115	0,6579
[0,38]/[74,1]	0,0160	<0,0001	<0,0001	0,0002
[0,38]/[152,0]	0,0230	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[15,2]/[74,1]	0,0629	<0,0001	0,0001	0,0007
[15,2]/[152,0]	0,0870	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[74,1]/[152,0]	0,8666	<0,0001	<0,0001	<0,0001

Tableau 65 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration de citrate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température ambiante

Pour la forme acide, le relargage d'aluminium augmente avec la concentration de citrate ; la différence n'étant cependant significative qu'entre la concentration la plus faible et les deux concentrations les plus élevées.

Pour les formes salifiées, les quantités d'aluminium solubilisées dans le milieu réactionnel augmentent avec la concentration de citrate, les différences n'étant toutefois pas significatives pour les concentrations de 0,38 et 15,2 mmol.L⁻¹.

L'effet du cation et de la concentration de citrate sur la quantité d'aluminium solubilisée à température d'ébullition est présenté dans la figure (49) suivante et dans les deux tableaux (66-67) suivants :

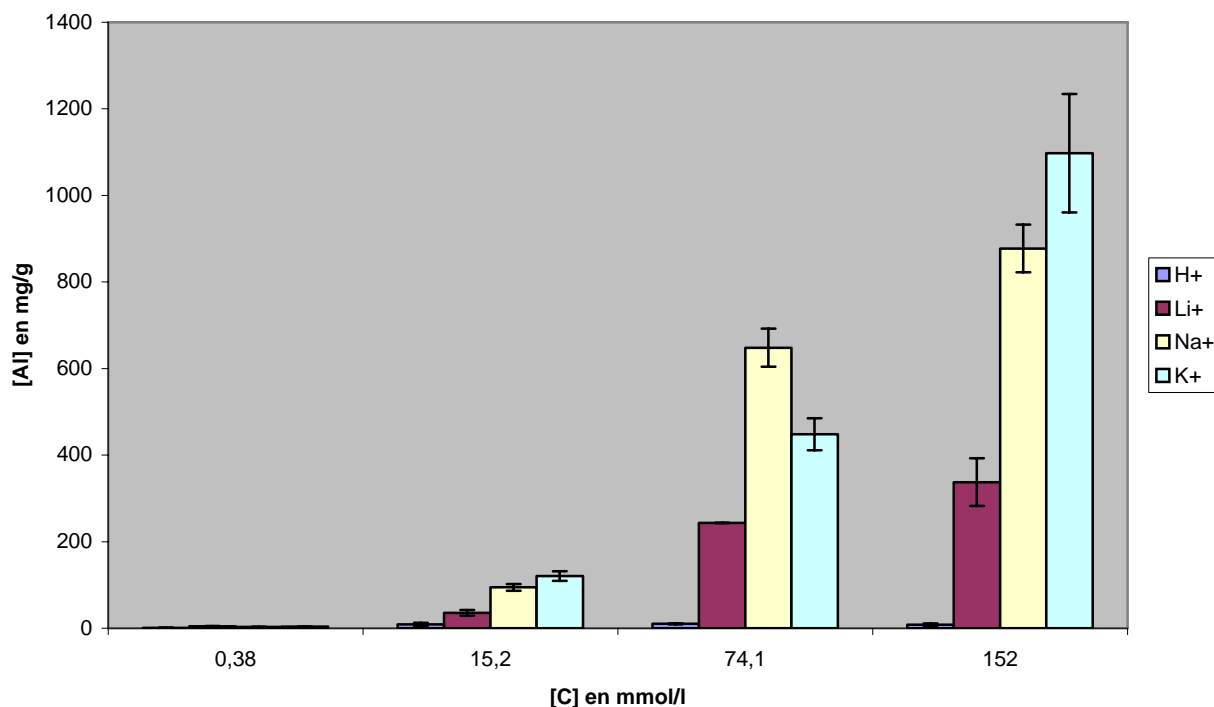


Figure 49 : Effet des cations de l'acide citrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

Les résultats des tests PLSD de Fisher testant l'influence de la molécule pour chaque concentration, sur la quantité d'aluminium relarguée, sont présentés dans le tableau 66.

[C] mmol.L ⁻¹	[0,38]	[15,2]	[74,1]	[152]
H+/Li+	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
H+/Na+	0,0004	<0,0001	<0,0001	<0,0001
H+/K+	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Li+/Na+	0,0160	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Li+/K+	0,0423	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Na+/K+	0,4230	0,0001	<0,0001	0,0009

Tableau 66 : Test PLSD de Fisher testant, l'influence de la forme chimique du citrate sur la libération d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque concentration à température d'ébullition

Pour la concentration la plus basse, des quantités décroissantes d'aluminium sont solubilisées en fonction du cation, l'ordre étant le suivant : Li+>K+=Na+>H+

Aux concentrations de 15,2 et 152 mmol.L⁻¹, des quantités d'aluminium décroissantes sont relarguées en fonction du cation, l'ordre étant le suivant K+>Na+>Li+>H+

Enfin, à la concentration de 74,1 mmol.L⁻¹, l'ordre de relargage de l'aluminium en fonction de la nature du cation est le suivant Na+>K+>Li+>H+

Les résultats des tests PLSD de Fisher, testant l'influence de la concentration pour chaque molécule, sur la quantité d'aluminium relarguée sont indiqués ci-après

Cation concentration	H+	Li+	Na+	K+
[0,38]/[15,2]	<0,0001	0,1388	0,0034	0,0063
[0,38]/[74,1]	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[0,38]/[152,0]	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[15,2]/[74,1]	0,4433	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[15,2]/[152,0]	0,5625	<0,0001	<0,0001	<0,0001
[74,1]/[152,0]	0,1855	0,0004	<0,0001	<0,0001

Tableau 67 : Test PLSD de Fisher de l'effet de concentration de citrate sur le relargage d'aluminium dans le milieu réactionnel, pour chaque molécule à température d'ébullition

La quantité d'aluminium relarguée dans le milieu réactionnel augmente avec la concentration. Un plateau est obtenu à partir de 15,2 mmol.L⁻¹ avec la forme acide. Pour la forme lithium, la différence n'est significative qu'à partir de 174,1 mmol.L⁻¹.

7. INFLUENCE DU TEMPS D'EBULLITION DANS LES CASSEROLES

7.1. MATERIEL ET METHODE

7.1.1. Matériel et réactifs

Nous avons utilisé les matériels et les réactifs décrits dans le paragraphe 5.1.1 du premier chapitre.

7.1.2. Principe du test

Nous avons pris une casserole neuve et nous l'avons identifiée puis rincée trois fois à l'eau désionisée et égouttée. Ensuite, nous l'avons laissée retournée sur un papier absorbant précisément 15 minutes. 100 ml d'eau désionisée a été versé dans une éprouvette décontaminée. Puis, nous avons versé le contenu de cette éprouvette dans la casserole. Nous avons laissé la casserole sur la plaque chauffante chaude avec couvercle puis nous avons prélevé environ 1 ml d'eau bouillante toutes les 5 minutes précisément à la pastette durant 20 minutes. Le contenu de l'échantillon a été acidifié après le refroidissement dans les mêmes conditions que les urines pour la conservation, en attendant le dosage de l'aluminium. Puis, nous avons identifié l'échantillon par le temps d'ébullition : 5 min, 10 min, 15 min et 20 min. La casserole a été retiré de la plaque et poser sur le bloc aluminium pour la laisser refroidir pendant 30 minutes précisément. Nous avons mesuré le volume à l'éprouvette. Enfin, le contenu a été transvasé dans un pot (type pot à urine de 180 ml) décontaminé. Puis, il a été acidifié après le refroidissement dans les mêmes conditions que les urines pour la conservation en attendant le dosage de l'aluminium.

7.1.3. Dosage de l'aluminium

La détermination de l'aluminium a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman sur un spectromètre Perkin Elmer 4100 ZL.

7.2. RESULTATS

Les quantités d'aluminium relarguées lors des différents temps d'ébullition consécutive de l'eau désionisée dans la casserole en aluminium sont présentées dans le tableau 68.

Temps d'ébullition	Vol restant, ml	[c] Al, $\mu\text{mol.L}^{-1}$	[Al] $\mu\text{mol.L}^{-1}$ ramené au 100 ml de départ
5	80	5.865	4.7
10	60	6.905	4.15
15	40	7.745	3.1
20	20	10.54	2.12

Tableau 68 : Relargage de l'Aluminium dans l'eau désionisée lors des différents temps d'ébullition consécutive dans une casserole en aluminium

Les quantités d'aluminium relarguées augmentent lors de l'augmentation du temps d'ébullition consécutive de l'eau désionisée dans la casserole en aluminium avec la diminution du volume d'eau restant dans la casserole et en ramenant le volume au départ alors que nous remarquons que avec l'augmentation du temps d'ébullition consécutive, les quantités d'aluminium diminuent, ce qui signifie un vieillissement de casserole.

8. INFLUENCE DES EBULLITIONS SUCCESSIVES DANS LES CASSEROLES

8.1. MATERIEL ET METHODE

8.1.1. Matériel et réactifs

Nous avons utilisés le même matériel que précédemment.

8.1.2. Principe du test

Nous avons utilisé les mêmes procédés du test au paragraphe 7.1.2. Nous avons seulement laissé la casserole sur la plaque chauffante chaude sans couvercle pendant 5 minutes précisément pour chaque ébullition. Nous avons mesuré le volume, puis le contenu a été transvasé dans un pot décontaminé. Enfin, nous avons identifié l'échantillon (Ebullition N°..). Nous avons rincé la casserole comme précédemment pour recommencer 49 fois de suite.

8.1.3. Dosage de l'aluminium

La détermination de l'aluminium a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman sur un spectromètre Perkin Elmer 4100 ZL.

8.2. RESULTATS

Les quantités d'aluminium relarguées lors des ébullitions successives de l'eau désionisée dans la casserole en aluminium sont présentées dans la figure 50.

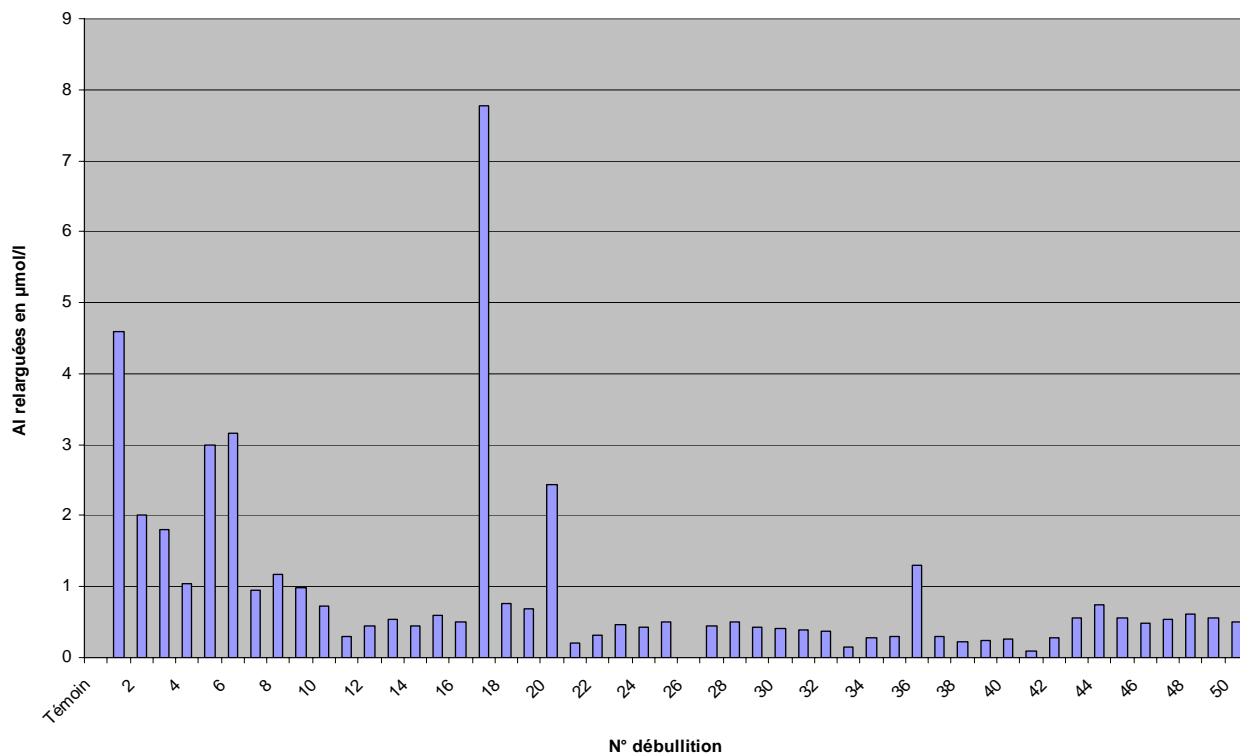


Figure 50 : Relargage de l'Aluminium dans l'eau désionisée lors d'ébullitions successives dans une casserole en aluminium

Nous observons une stabilisation de la concentration à partir de la 12^{ème} ébullition et une diminution des fluctuations constante au fur et à mesure des ébullitions (quelques artefacts non significatifs à la 18-20 et 30^{ème} ébullition).

9. INFLUENCE DES EBULLITIONS SUCCESSIVES AVEC DE L'ACIDE CITRIQUE DANS LES CASSEROLES

9.1. MATERIEL ET METHODE

9.1.1. Matériel et réactifs

Nous avons utilisés le même matériel que précédemment.

9.1.2. Principe du test

Nous avons utilisé les mêmes procédés du test au paragraphe 8.1.2. Nous avons remplacé l'eau désionisée par de l'acide citrique 0,024 mol.L⁻¹. Nous avons recommencé 9 fois de suite.

9.1.3. Dosage de l'aluminium

La détermination de l'aluminium a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman sur un spectromètre Perkin Elmer 4100 ZL.

9.2. RESULTATS

Les quantités d'aluminium relarguées lors des ébullitions successives de l'acide citrique dans la casserole en aluminium sont présentées dans le tableau en annexe 18 et la figure 51.

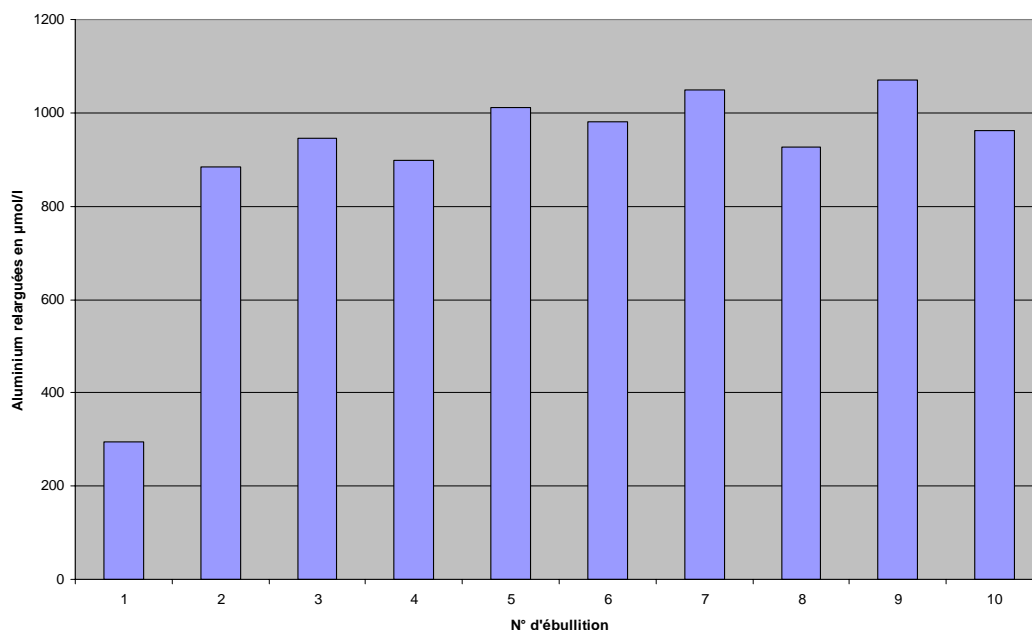


Figure 51 : Relargage de l'Aluminium dans l'acide citrique lors d'ébullitions successives dans une casserole en aluminium

Après la 1^{ère} ébullition il n'y a plus d'effet du nombre d'ébullition.

10. COMPARAISON DU RELARGEGE D'ALUMINIUM DANS LES SOLVANTS A PARTIR DE CASSEROLES EN ALUMINIUM DE DIFFERENTES QUALITES (DIFFERENTS PAYS)

10.1. MATERIEL ET METHODE

10.1.1. Matériel et réactifs

Nous avons utilisé le même matériel que précédemment. En concernant les casseroles en aluminium de différentes qualités provenant de différents pays, les caractéristiques sont montrées en tableau 33 en premier chapitre.

10.1.2. Principe du test

Il s'agit d'effectuer dans cette étude plusieurs expériences par l'utilisation de deux solvants différents sont de l'eau désionisée, et de l'acide citrique 0.024 mol.L⁻¹. Chacun de ces solvants sera mis en contact et chauffé dans chaque casserole pendant un laps de temps pré-défini. Une portion de chaque solvant sera prélevée après la phase de chauffage pour doser l'aluminium au spectrophotomètre d'absorption atomique en four graphite. Ceci pourra peut

être nous fournir des renseignements quant aux populations courant un risque d'intoxication d'aluminium par le biais du matériel culinaire.

Rappelons que l'utilisation d'eau désionisée et d'acide citrique va permettre de se mettre dans les conditions de cuisine des aliments.

Nous avons chauffé la plaque chauffante (thermostat sur 6) pour obtenir une température stabilisée depuis 10 minutes. Nous avons pris une casserole neuve et l'identifié. La préparation a été effectuée dans la salle blanche sous la hotte à flux laminaire. Nous avons rincé les casseroles trois fois à l'eau désionisée et ensuite, nous les avons bien égoutté par retournement et les faire sécher sous la hotte à flux laminaire. Nous avons versé le volume indiqué dans le tableau (69), dans une éprouvette décontaminée. Le premier essai sera avec de l'eau désionisée, le deuxième essai sera avec de l'acide citrique 0.024 mol.L^{-1} . Le contenu de cette éprouvette a été versé dans la casserole qu'elle était mise sur la plaque chauffante sans couvercle pendant cinq minutes précisément pour l'essai de l'eau désionisée et dix minutes pour les essais de l'acide citrique.

Origine (achat)	Volume (ml)
Algérie	475
Bangladesh	407
Côte d'Ivoire	475
Cuba	856
France métropole, Bougeat	409
France métropole, Rossetto	409
Guyane française	409
Rép. Tchèque, grande	510
Rép. Tchèque, petite	439
Sénégal	446
Syrie, pot	420
Syrie, fait-tout	558
Turquie	457

Tableau 69 : Données des volumes administrés au départ avant chauffage

La casserole a été retirée de la plaque et posée sur le bloc aluminium pour la laisser refroidir pendant 10 minutes précisément. Nous avons mesuré le volume à l'éprouvette. Puis, nous avons transvasé une aliquote de 4 mL dans un tube en plastique stérile de 5 mL pour les essais de l'eau désionisée et de l'acide citrique $0,024 \text{ mol.L}^{-1}$ dans un pot d'urine. Nous avons acidifié l'échantillon de l'essai de l'eau désionisée avec de l'acide nitrique suprapur concentré 65 % à raison de $10 \mu\text{L/mL}$ d'eau désionisée. Nous avons mesuré le pH du volume restant non acidifié pour l'eau désionisée. Nous n'avons pas besoin de mesurer le pH des essais acide citrique. Enfin, nous avons identifié l'échantillon (pays, particularité). Nous avons rincé la casserole une fois à l'eau désionisée et bien égoutté par le retournement puis les stocker à l'abri des poussières.

Nous avons réalisé un second essai pour l'eau désionisée avec un temps de chauffage de 20 minutes au lieu de 10.

Les valeurs relevées de pH pour l'essai de l'eau désionisée et ceci pour chaque casserole sont toutes égales à 5. Le pH de l'acide citrique à $0,024 \text{ mol.L}^{-1}$ est bien acide, aux alentours de 3.

10.1.3. Dosage de l'aluminium

La détermination de l'aluminium a été effectuée par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique à effet Zeeman sur un spectromètre Perkin Elmer 4100 ZL.

10.2. RESULTATS

Les quantités d'aluminium relarguées dans l'eau désionisée et l'acide citrique lors de temps d'ébullition dans une casserole en aluminium sont présentées dans le tableau (70).

Origine (achat)	Eau désionisée		Ac. Citrique
	5	20	10
Algérie	4,4	2,3	9,15
Bangladesh	2,28	2,73	30,6
Côte d'Ivoire	1	2,61	14,4
Cuba	8,52	0,57	1,63
France métropole, Bourgeat	0,36	2,13	37,1
France métropole, Rossetto	0,08	2,58	13,9
Guyane française	1,28	1,51	7,3
Rép. Tchèque, grande	3,4	2,18	4,3
Rép. Tchèque, petite	0,18	2,27	14,5
Sénégal	0,24	0,61	3,65
Syrie, pot	1,16	1,66	20,5
Syrie, fait-tout	1,24	1,01	4,1
Turquie	0,84	1,58	19

Tableau 70 : Résultats du dosage de l'aluminium en $\mu\text{mol.L}^{-1}$ dans les casseroles en aluminium de différentes qualités en différents pays avec les solvants

Le classement dans l'ordre décroissant des concentrations :

- **Pour l'eau désionisée :** Cuba > Algérie > Tchèque, grande > Bangladesh > Guyane > Syrie, fait-tout > Syrie, pot > Côte d'Ivoire > Turquie > Bourgeat > Sénégal > Tchèque, petite > Rossetto.
- **Pour l'acide citrique :** Bourgeat > Bangladesh > Syrie, pot > Turquie > Tchèque, petite > Côte d'Ivoire > Rossetto > Algérie > Guyane > Tchèque, grande > Syrie, fait-tout > Sénégal > Cuba.

11. DISCUSSION DES RESULTATS

Les données bibliographiques indiquent que l'aluminium forme des complexes avec les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide citrique (Yokel, 1994 ; Marklund *et al.*, 1989 ; Marklund and Öhman, 1990).

Afin d'analyser les mécanismes possibles de mise en solution de l'aluminium avec les molécules retenues, nous avons réalisé différents essais permettant d'une part de les classer en fonction de leur pouvoir solubilisant et/ou chélateur (essais à équimolarité), et d'autre part de tester l'influence de paramètres tels que : des concentrations croissantes sur la quantité d'aluminium solubilisée, l'influence du pH, de la forme chimique des molécules (essai avec les formes acides et cationiques) et l'influence de la température.

Les résultats que nous avons obtenus au niveau de l'influence des différentes molécules chélatrices sur la mise en solution de l'aluminium en milieu simple mettent en évidence que quelque soient sa forme et son état particulière, l'aluminium est capable de réagir avec les molécules étudiées ; les quantités solubilisées étant fonction de la température, de la molécule étudiée et du rapport molaire entre aluminium et molécule chélatrice.

Si à température ambiante seul l'acide oxalique solubilise des quantités significatives d'aluminium, l'influence de la nature des chélates est plus complexe à température d'ébullition. Dans les conditions du test, l'acide lactique et l'acide acétique possèdent respectivement le deuxième et le troisième plus fort effet à température d'ébullition.

L'influence de la concentration, pour chaque molécule que nous avons utilisée au cours de notre étude, varie en fonction des molécules et de la température.

A température ambiante, la solubilisation de l'aluminium peut soit diminuer avec des concentrations croissantes de molécules chélatrices (cas de l'acide acétique, de l'acide ascorbique, de l'acide butyrique, de l'acide lactique), soit augmenter (cas de l'acide malique, et de l'acide oxalique), soit ne pas être modifié (cas de l'acide citrique et de l'acide succinique).

A température d'ébullition la solubilisation de l'aluminium augmente en général avec la concentration de la molécule chélatrice, excepté pour l'acide butyrique.

Les études réalisées de solubilisation de l'aluminium à température ambiante et d'ébullition, ont permis de montrer que cette solubilisation était significativement diminuée à température ambiante pour toutes les molécules. Sauf, pour l'histidine et l'acide acétique.

Nous avons également comparé la solubilisation de l'aluminium en utilisant quatre formes chimiques (H^+ , K^+ , Na^+ , Li^+) de trois acides carboxyliques (acide lactique, oxalique, et citrique). Chaque molécule a été étudiée à différentes températures et concentrations (Karbouj, 2007).

Les résultats que nous avons obtenus dans cet essai, nous ont permis de suggérer que l'influence du cation était un paramètre ayant une importance au même titre que la température et la concentration.

A température ambiante, les formes salifiées des trois molécules étudiées solubilisent en général des quantités plus importantes d'aluminium que les formes acides.

Pour l'acide lactique à température ambiante, la dissolution d'aluminium est globalement moins importante avec la forme acide qu'avec les formes lithium, sodique et potassique, suggérant une influence de l'encombrement stérique. Pour les deux autres molécules, l'ordre est différent, la forme lithium libre plus d'aluminium que les formes sodique et potassique.

La force de solubilisation de l'acide oxalique se situe à un niveau variable pour chaque concentration testée alors que pour l'acide citrique, les quantités d'aluminiums solubilisés restent très faibles.

A température d'ébullition, les formes salifiées des trois molécules étudiées solubilisent en général des quantités moins importantes d'aluminium que les formes acides.

La forme lithium libre moins d'aluminium que les formes sodique et potassique.

Les facteurs étudiés jouent un rôle dans la précision des résultats, qui est considéré acceptable, si l'on tient compte de la difficulté de dosage de l'aluminium connu.

Les mesures de l'aluminium sont en général plus élevées à température d'ébullition qu'à température ambiante. Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus dans la littérature (Rao & Rao, 1995).

L'ensemble des résultats obtenus montre que la nature de la molécule, sa forme chimique et sa concentration ont un effet sur la solubilisation de l'aluminium, mais d'une manière généralement moins puissante que le facteur température.

Le fait que toutes les molécules n'entraînent pas un effet similaire de la mise en solution de l'aluminium permet de démontrer que la solubilisation de l'aluminium observée dépend bien de la nature de la molécule (chélate). Comme nous avons vu dans la partie bibliographique avec les résultats de Martell *et al.*, (1974, 1975, 1976, 1977, 1982), Marklund *et al.*, (1986, 1989, et 1990), *et al.*, Perrin (1979), Jackson *et al.*, (1982), Smith et Martell, (1989), Venturini *et al.*, (1987, 1989), Rajan *et al.*, (1978, 1981), Jackson, (1982), Motekiatis (1984), Öhman (1983, 1988), Gregor et Powell, (1986), et Sillen et Martell (1964), les constantes de stabilité et la nature des complexes formés sont différents en fonction des molécules et du milieu réactionnel (pH, concentration de ligand, concentration d'aluminium) ce qui explique en partie nos résultats.

Par ailleurs, le fait que l'acide oxalique entraîne un relargage d'aluminium plus important que l'acide succinique est en accord avec les résultats de Jackson et Cosgrove, (1982) qui ont étudié la force des deux chélates en fonction de la taille de l'ion du métal.

Les caractères physico-chimiques et thermodynamiques de l'aluminium expliquent également les résultats obtenus. Plusieurs comportements de l'aluminium dans différents milieux ont été illustrés par des exemples rapportés par Sarrazin et Verdaguer (1991) : le fait que l'aluminium soit décapé par l'acide chlorhydrique, et également par immersion dans la soude ou la potasse peut contribuer à expliquer les résultats que nous avons obtenus avec les acides conduisant à un milieu réactionnel de pH inférieur 2 ou avec les sels de citrate conduisant à un pH supérieur à 10.

Cependant, les facteurs cinétiques de l'aluminium sont généralement d'une grande importance pour le déroulement de ces réactions : présence de couche d'oxyde protectrice, surtension de dégagement d'hydrogène, état de surface et de division du métal.

Nous avons trouvé que l'acide oxalique est la molécule présentant le plus fort effet solubilisant. Ce résultat est en accord avec celui retrouvé par Jackson et Cosgrove, (1982) car nous avons utilisé un acide dicarboxylique dihydraté ce qui ajoute deux H⁺ dans la solution et donc accélère la réaction. La solution d'acide oxalique dont le pH = 1,5 est celle la plus acide. Les résultats de Jackson et Cosgrove, (1982) montrent que la constante de stabilité est pH dépendante : à un pH compris entre 1,8 et 2,9, l'oxalate d'aluminium a une constante de stabilité de 5,02 tandis qu'à pH compris entre 2,0 et 4,7, la valeur de cette constante est de

3,7. C'est donc quand le pH est le plus faible que la solubilisation de l'aluminium est la plus élevée.

Le pH joue un rôle très important sur la solubilisation de l'aluminium. Tous les acides étudiés dans ce travail autres que l'acide oxalique et les acides aminés, conduisent à des pH de milieu réactionnel compris entre 2 et 3. Ils relarguent des quantités intermédiaires d'aluminium. L'arginine et l'histidine, molécules qui libèrent les moins grandes quantités d'aluminium sont celles dont les solutions ont les pH les plus élevés (pH= 5,5 pour l'arginine et pH =7,6 pour l'histidine).

Les travaux de Rao and Rao, 1995 et de Buclez, 1997 ont montré qu'à pH compris entre 4 et 9, les quantités d'aluminium solubilisées diminuent et que la couche d'oxyde de l'aluminium est très stable. Cette observation contribue à la compréhension des résultats obtenus avec les formes acides et salifiées des acides citrique, lactique et oxalique.

En effet, nos résultats indiquent que les formes salifiées des oxalates et des lactates solubilisent, quelque soit la concentration, des quantités d'aluminium plus faibles par rapport aux formes acides à température d'ébullition. Inversement, à température ambiante et pour des concentrations plus élevées, ce sont les formes acides qui solubilisent des quantités moins importantes d'aluminium. Pour les citrates, des résultats inverses, sont obtenus avec les formes acides, nous n'avons pas observé de grand changement de pH lors de l'addition de l'aluminium au milieu réactionnel, quelque soit la température : le pH étant respectivement de 2,09 à 2,17 pour l'acide citrique ; de 2,31 à 2,61 pour l'acide lactique ; de 1,43 à 1,56 pour l'acide oxalique. Les pH des sels, peu modifiés par la température et la nature du cation, augmentent en présence d'aluminium, l'augmentation est plus importante avec les citrates et négligeable avec les lactates : Les variations étant intermédiaires pour les oxalates. Ceci signifie que la dissolution de l'aluminium est fonction de la molécule et que le citrate peut réagir plus fortement avec l'aluminium que l'oxalate et le lactate.

Les valeurs d'aluminium libérées avec l'acide oxalique ou ses sels sont plus élevées que celles libérées par l'acide lactique ou ses sels en accord avec les résultats de Yokel, (1994). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'acide lactique est un acide mono-carboxylique tandis l'acide oxalique est un acide di-carboxylique.

Le rapport molaire entre ligand et aluminium est également un facteur important (Marklund *et al.*, 1989). Ainsi, la chélation de l'aluminium par l'acide acétique en milieu sodé (NaCl 0,6M) a été étudié par Marklund et ses collaborateurs (1989) en faisant varier le pH et la concentration du ligand ainsi que la forme de l'aluminium. Ces auteurs ont montré que la capacité de chélation de l'acide acétique était faible, mais qu'un tampon acétate pouvait malgré tout solubiliser de l'hydroxyde d'aluminium (Al(OH)₃). La mise en solution est maximale à pH 4 et augmente avec la concentration d'acétate (Marklund *et al.*, 1989). Ces résultats, en partie différents de ceux que nous avons obtenus, restent difficilement comparables du fait des conditions opératoires différentes.

Quelque soit les essais effectués, exception faite des citrates de potassium et de sodium à température d'ébullition, les quantités d'aluminium solubilisées sont relativement peu importantes. Ce qui signifie que la réactivité entre la molécule chélatrice et l'aluminium est faible, notamment à température ambiante, confirmant les données observées par Sarrazin et Verdaguer (1991) en utilisant l'acide chlorhydrique (Lu *et al.*, 2002). La réactivité entre la molécule chélatrice et l'aluminium est généralement augmentée à température d'ébullition confirmant les résultats de Nagy and Jobst (1994) ; Rao and Rao (1995) ; Baxter *et al.* (1989) et de Savory *et al.* (1987) lors de l'ébullition d'eau, d'acide acétique et/ou d'acide citrique dans différents types de matériel de cuisine.

La solubilisation la plus importante d'aluminium est observée avec les formes salifiées du citrate, en particulier la forme potassique qui, à concentration de 152 mmol.L⁻¹ solubilise la totalité des 10 mg d'aluminium à température d'ébullition. Ceci suggère que l'acide citrique serait moins dangereux en comparaison à ses formes salifiées. Bien que ces résultats soient difficilement transposables au domaine agroalimentaire, nous conseillons de ne pas utiliser les formes salifiées dans cette industrie ou dans l'industrie pharmaceutique.

L'acide oxalique solubilise une quantité très importante d'aluminium notamment à température d'ébullition (213,958 mg/g soit 7924 µmol/g d'aluminium). L'acide lactique à une concentration de 133 mmol.L⁻¹ et l'acide acétique à 74 mmol.L⁻¹ à température d'ébullition solubilisent respectivement 42,6 mg/g et 19,3 mg/g. Ces valeurs sont plus basses qu'avec les citrates ou l'acide oxalique mais représentent des quantités non négligeables d'aluminium solubilisées. Ces quantités sont plus élevées par rapport aux apports moyens journaliers de l'alimentation courante (2-14 mg/j) soit 74 - 518 µmol/j (Gramiccioni *et al.*, 1996 ; Buclez, 1997). Selon Gourier-Fréry *et al.*, 2003, l'aluminium, représente un apport alimentaire quotidien en France de 6 à 16 mg. La répartition des apports quotidiens d'aluminium est en fonction des sources (Buclez, 1997). Pour l'acide oxalique les quantités solubilisées sont au dessus de la dose maximale tolérable (60 mg/jour).

Selon le Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives « JECFA » en 1989, le PTWI "the Provisional Tolerable Weekly Intake ou la dose hebdomadaire tolérable" est de 7 mg/kg de poids corporel. La dose maximale tolérable (TDI tolérable daily intake ou la dose journalière tolérable) (Gramiccioni *et al.*, 1996 ; WHO, 1989) est donc de 60 mg/jour (soit 2,2 mmol/j) pour un adulte.

Cependant, les dépassements de ces valeurs limites sanitaires sont considérés comme des actions non-conformes et pas nécessairement comme des actions mettant en danger la santé humaine.

Pour bien déterminer de la PTWI ou de TDI, il faut prendre en compte la contribution de l'aluminium dans les denrées alimentaires, les habitudes alimentaires, la qualité de aluminium ou ses alliages, le taux de migration, le temps de contact, et la température de contact et la nature des molécules dans le produit alimentaire.

L'interaction des différents facteurs étudiés, déjà complexe en milieu simple, rend difficile toute transposition à l'homme. Cependant, on ne peut en aucun cas éliminer l'existence d'une migration de l'aluminium. Certains résultats semblent confirmer l'hypothèse émise par certains auteurs (Edwardson *et al.*, 1991 ; Zatta *et al.*, 1991 ; Birchall, 1991), que la quantité d'aluminium présente dans notre alimentation pourrait atteindre des concentrations toxiques pour notre organisme.

MODELISATION CINETIQUE DU TRANSFERT D'ALUMINIUM POUR LE CONTACT ALIMENTAIRE

INTRODUCTION

Dans notre deuxième chapitre, nous avons vu que certaines molécules étaient susceptibles de dissoudre des quantités importantes d'aluminium en solution pure, notamment à chaud.

L'objectif de ce troisième chapitre est la modélisation cinétique du transfert d'aluminium pour le contact alimentaire dans des conditions standardisées.

Nous allons réaliser cette modélisation avec la molécule chélatrice la plus présente naturellement et utilisée comme un constituant d'ingrédients de notre alimentation quotidienne et bien évidemment qui joue un rôle très important et essentiel pour le transport de l'aluminium dans notre organisme.

Nous allons également évaluer le prétraitement de l'aluminium utilisé pour la préparation des aliments emballés pour les services fast-food, ou la production d'aliments précuisinés conservés et stockés ou l'utilisation d'autres formes d'ustensiles de cuisine comme les casseroles, poêles, etc.

Les différents facteurs qui nous ont semblé importants à étudier sont :

- L'effet de l'agitation.
- L'effet de la concentration.
- L'effet de la température.
- L'effet de la forme chimique de la molécule.
- L'effet de temps au contact avec la molécule chélatrice.
- L'effet de pH.
- L'effet de temps de prétraitement.

Ces différents facteurs ont été étudiés au cours des différentes expérimentations réalisées. Pour réaliser nos expérimentations il fallait préparer un montage capable de fixer les différents facteurs à étudier et qu'il maintienne la réalisation et la performance des expérimentations dans des conditions comparables.

Ce chapitre sera divisé en neuf parties.

- 1 - Modélisation Thermodynamique.
- 2 - Matériel et méthode.
- 3 - Comparaison des résultats expérimentaux avec le modèle thermodynamique.
- 4 - Influence de l'agitation.
- 5 - Etude cinétique.
- 6 - Influence de la température.
- 7 - Influence de la concentration.
- 8 - Influence d'un prétraitement de la feuille d'aluminium.
- 9 - Discussion des résultats et proposition de modèle cinétique en milieu acide.

1. MODELISATION THERMODYNAMIQUE

1.1. INTRODUCTION

La présence d'une approche thermodynamique en préambule d'une étude cinétique se justifie par le fait qu'il est vain de vouloir modéliser la vitesse d'évolution d'un système sans connaître l'état d'équilibre vers lequel il est en train d'évoluer.

Cette connaissance permet :

- d'une part, d'estimer si l'observation des effets des paramètres est un effet sur un déplacement d'équilibre ou un véritable effet cinétique, sur la vitesse.
- d'autre part, de dégager les paramètres pertinents et parfois des éléments de mécanisme qui sont utiles à l'élaboration d'un modèle cinétique.

1.2. METHODE

L'équilibre d'un solide avec une solution aqueuse est classiquement représenté par le produit de solubilité, généralement noté K_s , et qui est l'inverse de la constante d'équilibre associée à l'équation bilan de cristallisation.

Ainsi, pour la cristallisation d'hydroxyde d'aluminium sous forme de Gibbsite à partir du précurseur soluble, qui est la molécule neutre en solution $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0$, l'équation bilan de cristallisation s'écrit : $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0 \rightleftharpoons \text{Al}(\text{OH})_3^{\text{Gibbsite}} + 3 \text{H}_2\text{O}$

Le potentiel chimique de l'eau étant en première approximation considéré comme constant en solution aqueuse diluée, on obtient : $K_s = [\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3^0]_{\text{eq Gibbsite}}$ où l'indice indique que la concentration mentionnée est relevée à l'équilibre avec la gibbsite.

Cette relation apparemment simple mène à un calcul compliqué en raison des nombreux équilibres de cristallisation / cristallisation qui ont lieu dans la sphère de coordination d'un ion tel que l'aluminium (III) hydraté.

En présence d'un ligand, il faut bien sûr prendre en compte les équilibres de cristallisation entre l'ion aluminium et le ligand, à travers leurs constantes d'association.

Dans cette étude, le ligand privilégié est l'ion citrate, dont on doit en plus modéliser les trois équilibres acido-basiques.

L'ensemble des équilibres décrivant l'équilibre d'un (oxy-)hydroxyde d'aluminium en présence de l'espèce citrate est décrit en annexe 23.

L'écriture de l'ensemble des équilibres chimiques concernés à dilution infinie produit un système d'équations non-linéaire, dont la résolution analytique n'est pas souvent possible.

En milieu non infiniment dilué, la prise en compte de force ionique dans les coefficients d'activité par une expression de type Debye-Huckel, Debye-Huckel étendu ou Davies fournit invariablement un système sans solution analytique.

Nous avons donc choisi d'utiliser, pour la résolution de ces systèmes d'équations, le logiciel PHREEQC, développé par D. Parkhurst à l'USGS (Parkhurst, 1999).

Ce logiciel est distribué gratuitement par l'United States Geological Survey (USGS), via Internet. Il en existe une version fonctionnant sous Windows XP avec l'ergonomie des meilleurs logiciels de bureautique. Les données sont classiquement partagées entre deux fichiers (tous deux au format texte) :

- un fichier « Database » contenant les valeurs des constantes d'équilibres, les enthalpies associées et éventuellement les paramètres pour le calcul du coefficient

d'activité. Des fichiers de données sont fournis avec Phreeqc, mais l'utilisateur peut aussi entrer les données qu'il a lui-même compilées, ce que nous avons fait ;

- un fichier « input » décrivant le système à modéliser, qui utilise une syntaxe intuitive et bien décrite.

Le calcul (qui dure quelques secondes sur une machine moderne) fournit un listing d'output, un tableau des valeurs sélectionnées par l'utilisateur et un graphe paramétrable. Le tableau peut être copié et collé dans un tableur tel que MS-Excel pour traitement et mise en forme des données.

Les données utilisées et leurs sources bibliographiques sont décrites dans l'annexe 23. Des exemples de fichiers « input » pour Phreeqc sont présentés en annexe 19.

1.3. RESULTATS

1.3.1. Solubilité des (oxy-)hydroxydes d'aluminium en fonction du pH et de la température

Phreeqc ne permet pas d'effectuer un calcul de spéciation en fonction du pH : au contraire, le pH est une grandeur de sortie du calcul. On a donc fait varier le pH en « ajoutant » une quantité d'acide chlorhydrique en début de calcul, puis des quantités croissantes d'hydroxyde de sodium. Par conséquent, les résultats présentés ne sont pas obtenus à force ionique constante.

La figure 52 présente les résultats obtenus à 20°C et à 84°C.

A 20°C, la gibbsite est le composé le plus stable, suivi par bayerite et boehmite, puis par le tri-hydroxyde amorphe, de loin le moins stable des polymorphes connus. On retrouve bien entendu l'ordre correspondant, le solide étant d'autant plus soluble qu'il est moins stable.

On retrouve le même effet à 84°C, mais la boehmite, forme stable à température supérieure à 95°C, présente ici une solubilité proche de celle de la gibbsite et très inférieure à celle de la bayerite.

On observe aussi le caractère amphotère de l'ion aluminium, puisque la solubilité totale est fortement augmentée par la transformation de l'espèce neutre (de concentration à l'équilibre indépendante du pH) :

- en espèce protonées (monomériques ou oligomériques) en milieu acide
- en espèce déprotonée ($\text{Al}(\text{OH})_4^-$) en milieu basique

Enfin, le minimum de solubilité, qui se situe un peu au dessus de $\text{pH} = 6$ pour tous les solides à 20°C est déplacé vers $\text{pH} = 5$ à 84°C, en même temps que la solubilité augmente d'un facteur environ 10 (changement d'échelle sur la figure 52) sauf pour la boehmite.

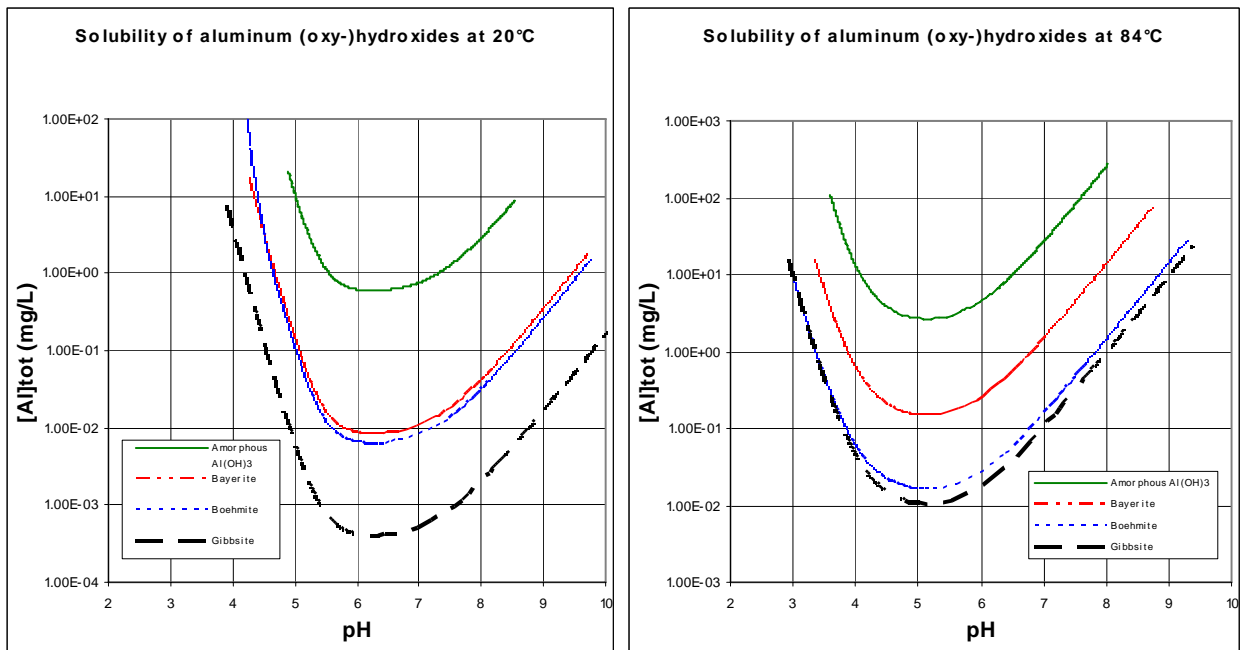


Figure 52 : Solubilité des (oxy-)hydroxydes d'aluminium en fonction du pH à 20°C et à 84°C

1.3.2. Solubilité des (oxy-)hydroxydes d'aluminium en présence d'espèce citrate, en fonction du pH et de la température

Le calcul est effectué en « ajoutant » une quantité donnée d'acide citrique et une quantité donnée d'acide chlorhydrique, puis des quantités croissantes d'hydroxyde de sodium.

La figure 53 présente les résultats obtenus à 20°C, à différentes teneurs en espèces citrates, pour la boehmite et la bayerite.

- pH < 4.5 : la solubilité est peu modifiée. Compte tenu des quantités de citrate considérées, les espèces Al^{+3} et $\text{Al}(\text{Citrate})^0$ sont en quantités comparables, 90% du citrate est complexé à l'aluminium sous forme $\text{Al}(\text{Citrate})^0$;
- $5 < \text{pH} < 7$: la solubilité est fortement augmentée par formation de complexes $\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{Citrate})_3^{-4}$ (75% environ de l'aluminium dissout), $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Citrate})_2^{-2}$ (20% environ) et $\text{Al}(\text{Citrate})^0$ (4% environ). Dans la plage considérée, la complexation du citrate est à peu près totale, la dissolution de l'aluminium est fixée par la stoechiométrie de la complexation avec le citrate et quasiment indépendante du pH
- $7 < \text{pH} < 9$: on observe une forte décroissance de la solubilité (deux décades) quand le pH passe de 7 à environ 8.5, suivie par une légère augmentation de 8.5 à 9. Entre 7 et 8.5, on a disparition des espèces présentes à plus bas pH et remplacement par des espèces plus hydroxylées, telles que $\text{Al}_3(\text{OH})_7(\text{Citrate})_3^{-7}$ (98% environ à pH 8.5). Le citrate est moins complexant à ces pH (compétition avec OH^- et non plus H_2O dans la première sphère de coordination) seulement 70 à 80 % se trouve sous forme associée à l'aluminium.
- pH > 9 : la solubilité n'est que très peu modifiée. L'aluminium dissout est majoritairement sous forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et le citrate sous forme Citrate^{3-} .

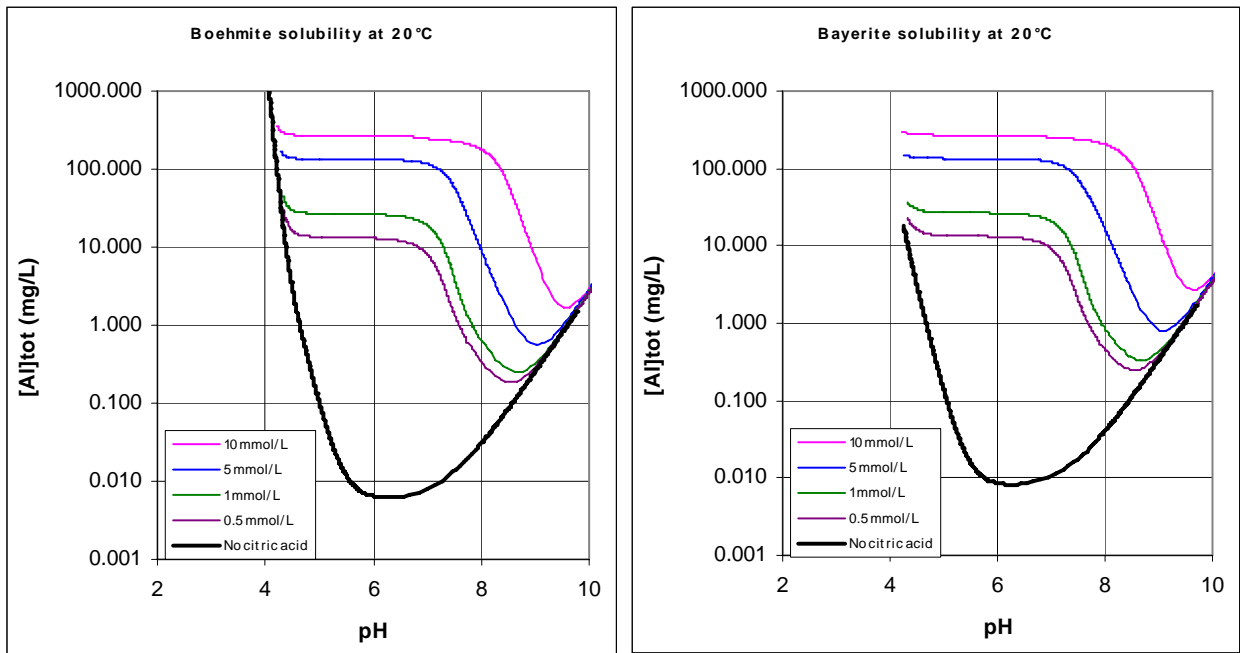


Figure 53 : Solubilité à 20°C de la boehmite et de la bayerite en présence d'espèces citrates (concentration totale en citrate donnée en légende des figures)

La figure 54 présente les résultats obtenus à 84°C, à différentes teneurs en espèces citrates, pour la boehmite et la bayerite.

On observe les mêmes tendances qu'à 20°C, avec un décalage vers les bas pH déjà rencontré plus haut ; la principale différence réside dans la disparition du plateau en milieu modérément acide, remplacé par une décroissance continue de la solubilité lorsque le pH augmente, entre 4 et un minimum compris entre 6 et 7. L'espèce prépondérante de l'aluminium est $\text{Al}(\text{Citrate})_2^{3-}$, le citrate se partageant entre cette espèce et l'ion libre, plus ou moins protoné. Le basculement d'espèces entre 20°C et 84°C peut être interprété de façon qualitative par la tendance générale (d'origine entropique) à la décondensation lorsque la température augmente.

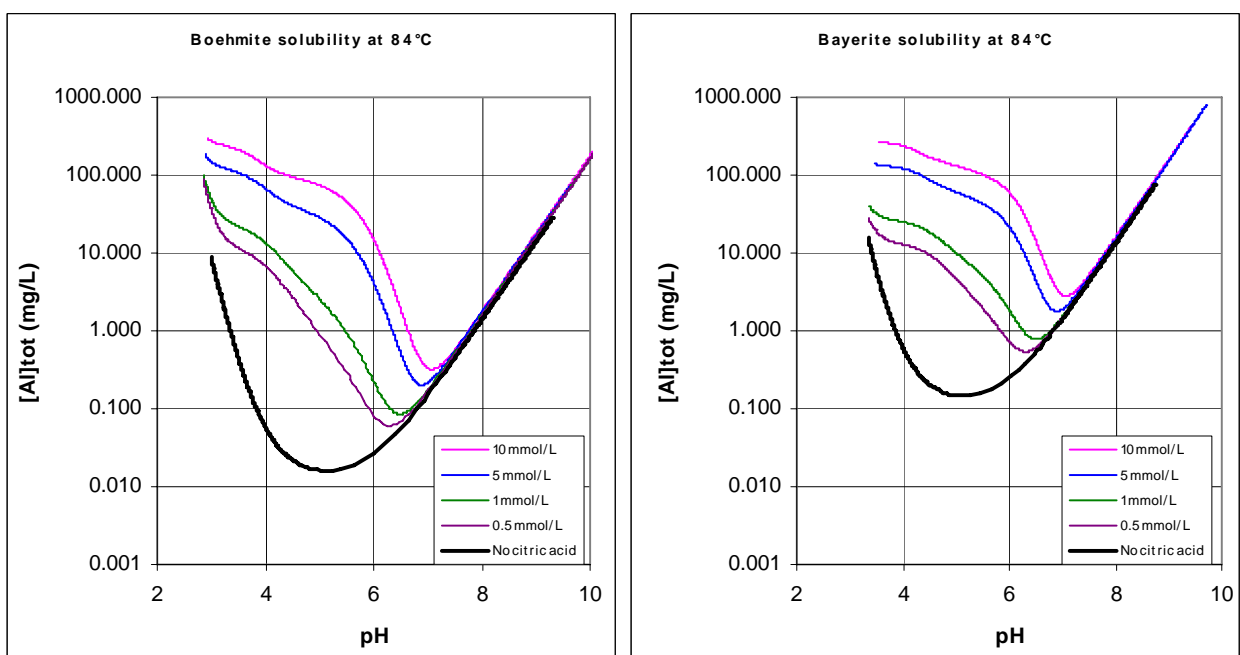


Figure 54 : Solubilité à 84°C de la boehmite et de la bayerite en présence d'espèces citrates (concentration totale en citrate donnée en légende des figures)

1.3.3. Solubilité en présence d'acide citrique seul

Le paragraphe précédent traitait d'un système contenant un (oxy-)hydroxyde d'aluminium et un acide ou une base dont l'ajout réglait le pH.

Nous nous intéressons maintenant au système qui sera mis en œuvre expérimentalement : mise en contact d'(oxy-)hydroxyde d'aluminium avec une quantité donnée d'acide citrique, sans autre ajout. La quantité initiale d'(oxy-)hydroxyde d'aluminium a été choisie de façon à ce que la dissolution ne soit pas totale.

La figure 55 donne les valeurs du pH et de la concentration totale dissoute en aluminium en fonction de la quantité d'acide citrique initialement introduite, pour la boehmite et la bayerite, à 20°C et à 84°C.

Bien que la complexité des équilibres ne l'impose pas en principe, on trouve une relation proche de la proportionnalité entre la concentration totale en aluminium dissout et la concentration introduite d'acide citrique.

La stoechiométrie correspondant à cette droite est :

- 20°C : 1.1 à 1.2 environ. Les espèces Al prédominantes sont $\text{Al}(\text{Citrate})^0$ et $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Citrate})_2^{-2}$, qui donneraient une stoechiométrie 1, mais il s'y ajoute l'aluminium monomérique sous forme Al^{3+} formé grâce aux protons libérés par la formation de $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Citrate})_2^{-2}$ selon la réaction :
$$2 \text{Al}(\text{OH})_3^0 + 2 \text{CitrateH}_3 \rightleftharpoons \text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{Citrate})_2^{-2} + 2 \text{H}^+ + 4 \text{H}_2\text{O}$$
- 84°C : 0.8 à 0.9 environ. Une proportion importante du citrate reste sous forme CitrateH_2^- , non complexée à l'aluminium.

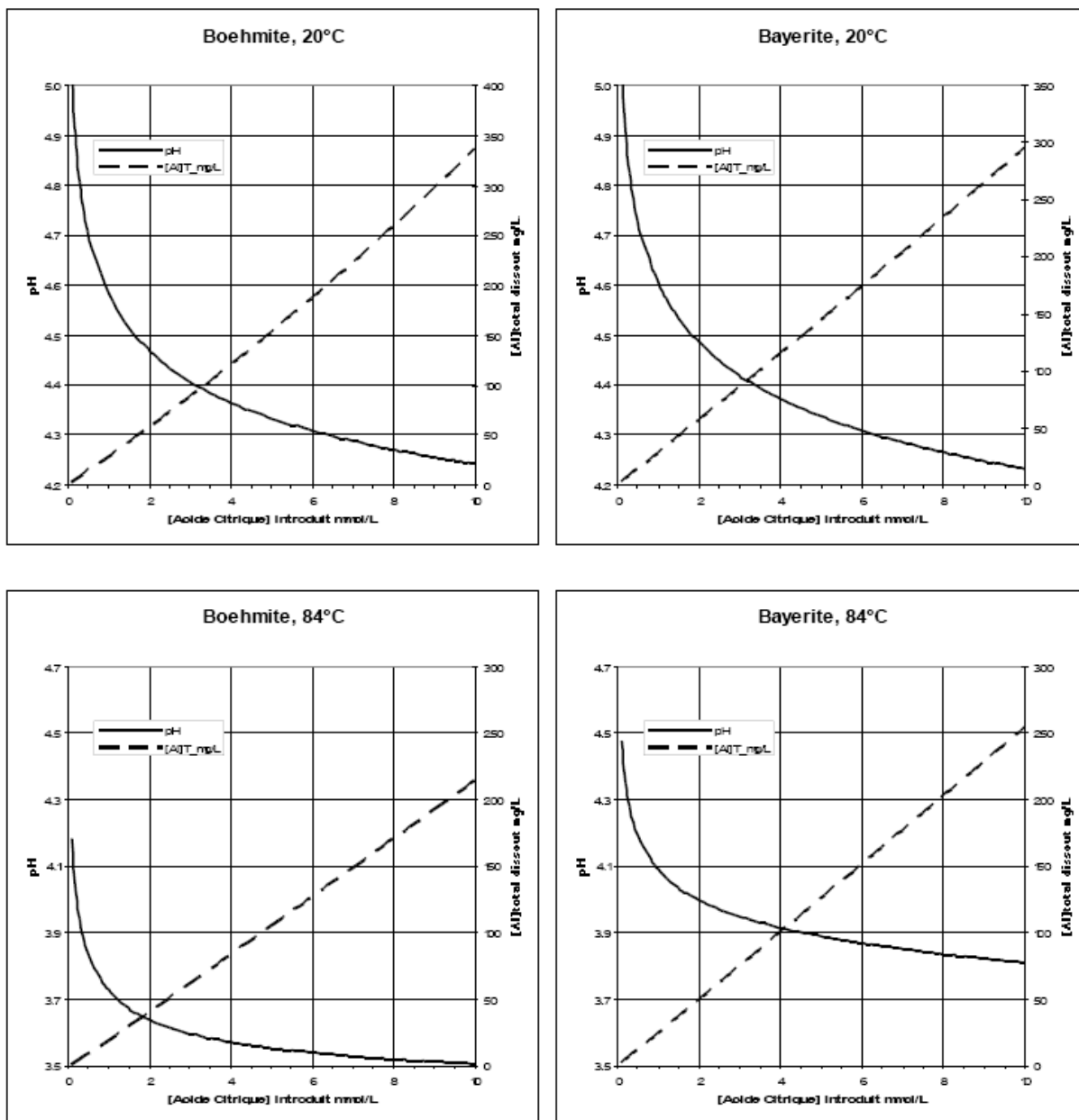


Figure 55 : pH et concentration totale dissoute en aluminium en fonction de la quantité d'acide citrique initialement introduite, pour la boehmite et la bayerite, à 20°C et à 84°C.

1.3.4. Solubilité en présence de citrate de sodium seul

Nous reprenons la même démarche qu'au paragraphe précédent mais en modélisant cette fois l'ajout de concentrations variables de citrate de sodium.

Les résultats sont donnés en figure 56.

Le pH augmente logiquement par l'effet de base du citrate de sodium. L'espèce aluminium prédominante est $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, le citrate se partage entre les formes Citrate^{3-} , CitrateNa^{2-} et CitrateH^{2-} .

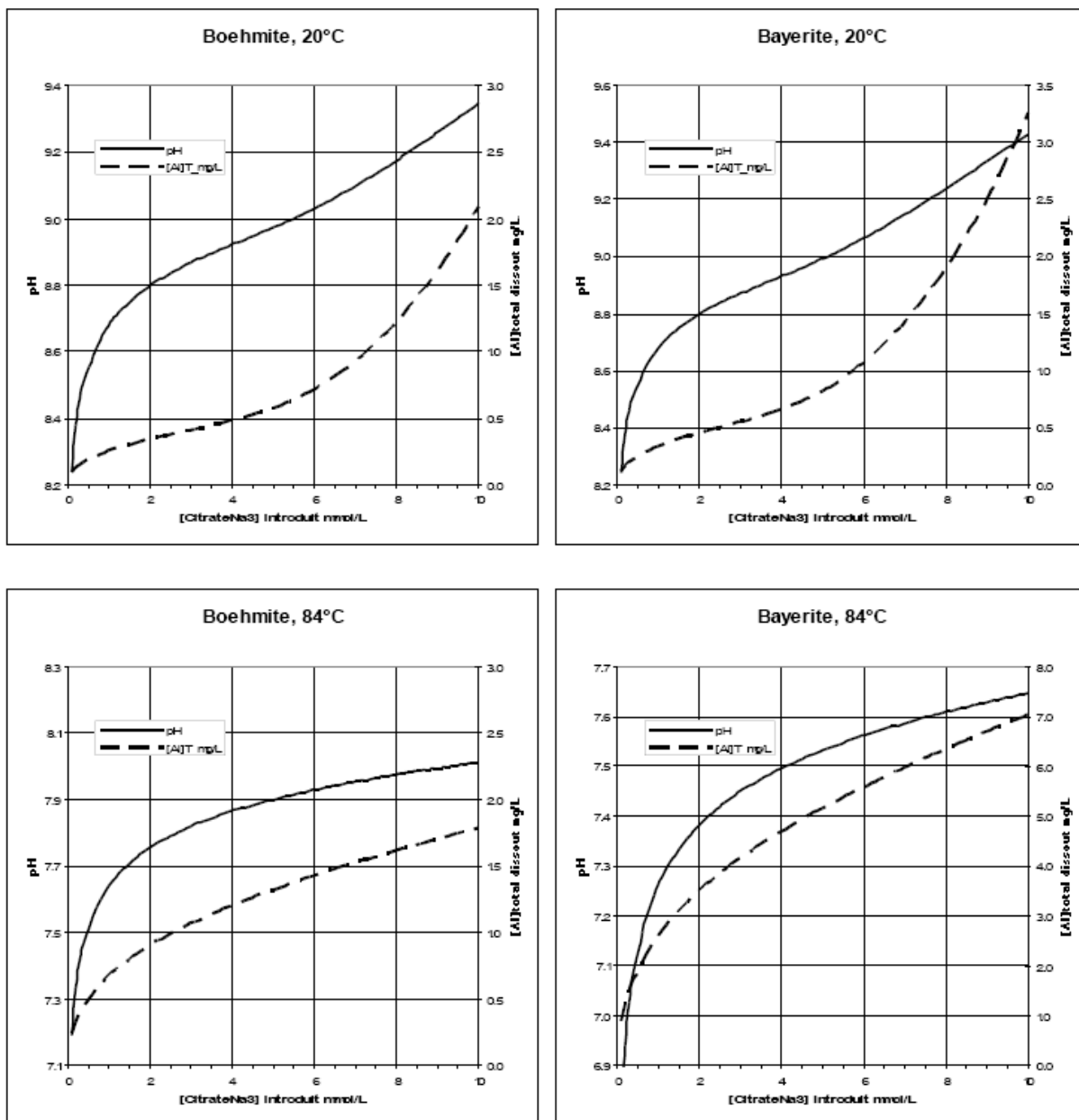


Figure 56 : pH et concentration totale dissoute en aluminium en fonction de la quantité de citrate de sodium initialement introduite, pour la boehmite et la bayerite, à 20°C et à 84°C.

1.3.5. pH d'une solution contenant l'espèce citrate

- milieu acide : ajout d'acide citrique

La figure 57 présente le pH calculé de solutions aqueuses contenant des concentrations variables d'acide citrique ou de citrate de sodium, à 20°C et 84°C.

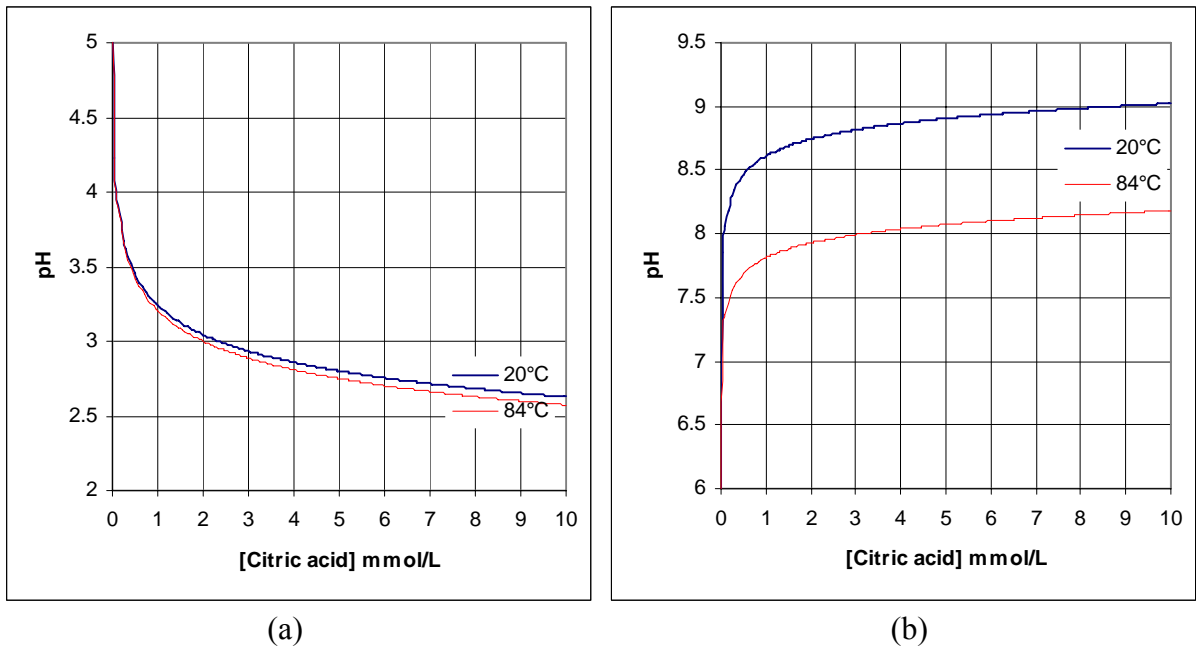


Figure 57 : pH des solutions (a) d'acide citrique, (b) de citrate de sodium

1.3.6. pH d'une solution contenant l'espèce citrate après dissolution partielle d'un hydroxyde d'aluminium

La dissolution partielle est simulée par ajout en solution d'espèces Al^{3+} , le contre-ion par défaut étant OH^- en stoechiométrie 1/3. Le résultat est donné en figure 58.

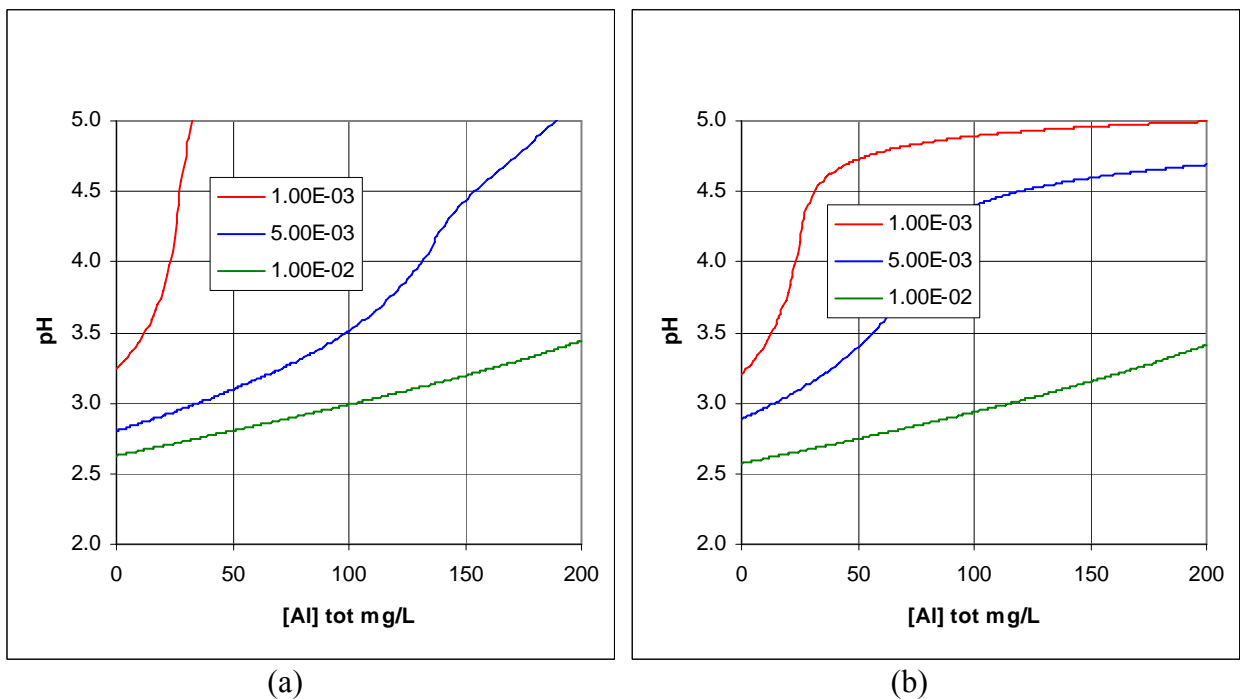


Figure 58 : pH de solutions contenant initialement une concentration variable d'acide citrique (en légende) lors de la dissolution partielle d'un trihydroxyde d'aluminium (a) à 20°C, (b) à 84°C

2. METHODES EXPERIMENTALES

2.1. MATERIEL ET REACTIFS

2.1.1. Matériel

- **Pompe péristaltique Sci-Q 323E de Watson-Marlow** : La pompe 323E (Sci-Q 323 E, Watson-Marlow, Falmouth, Cornwall, England) s'incrémente par pas de 5tr/mn. Elle est d'une vitesse 15-400 tr/mn. La tête de la pompe est du type 313D2 à trois rouleaux. La pompe 323E donne un meilleur débit jusqu'à 2000 ml/min. elle possède un écran digital haute lisibilité et clavier à membrane.
- **Bain thermostatique de HAAKE C1- B3** : Le bain thermostatique de marque HAAKE modèle C1-B3 (HAAKE, Germany) est d'une matière en acier inoxydable. Son volume est de 3 L. L'affichage de la température est analogique, l'échelle de température est de -10 à 100°C. Le bain a un débit de refoulement de 12,5 L/min.
- **Tubes Watson-Marlow en Bioprène de la pompe** : Le tube en bioprène est d'épaisseur (tuyau de paroi) de 2,4 mm pour une meilleure aspiration et plus de contre pression et d'un diamètre intérieur du tube de 8,0 mm. Il est d'une longueur de 750 mm.
- **Réacteur** : C'est une colonne en verre avec un réfrigérant et un robinet de trois voies qui permet la solution circuler dans le réacteur et le vider à la fin de la manipulation.
- **Porte-échantillon** : Le porte-échantillon du papier d'aluminium est réalisé en TEFLON (résistances chimique et thermique), au vu du faible diamètre d'ouverture permettant l'introduction de l'échantillon.
- **Le pH-mètre** : Nous avons utilisé un pH-mètre de marque Haana modèle 211, (Tannerries, France). L'échelle pH est de 0,00 à 14,00 ± 0,01 pH. L'échelle de température est de 0,0° C à 100,0° C. à ± 0,5°C. Le calibrage est en 1 ou 2 points avec 5 tampons mémorisés (pH 4,01/6,86/7,01/9,18/10,01) et reconnaissance automatique des tampons.
- **Chronomètre.**
- **Papier d'aluminium** : Nous avons utilisé dans notre étude des papiers en aluminium de marque U fabriqués par ALUPLUS® d'ALFAPAC (Paris, France). Ces papier en aluminium sont fabriqués pour le contact alimentaire, utilisés pour conserve et cuire tous les aliments, même les plus volumineux (rôti, volailles, ...), cuire en papillote (poissons, pomme de terre, ...), cuire au barbecue.
- **Flacon** : Nous avons utilisé des flacons en polypropylène gradué et d'un col large avec une capuche, en petit modèle de 100 ml et en grande modèle de 250 ml pour la conservation des échantillons (WVR International GmbH, Darmstadt, Germany).

2.1.2. Réactifs

Acide citrique (C₆H₈O₇, H₂O) 99% de SIGMA-ALDRICH (St. Quentin Fallavier, France).
Tri-Sodium citrate dihydrate (Na₃C₆H₅O₇.2H₂O) 99% de SIGMA-ALDRICH (St. Quentin Fallavier, France).

Eau désionisée d'Elga (Villeurbanne, France).

Ces réactifs ont été utilisés pour l'ensemble des travaux précédents dans ce chapitre.

2.2. METHODE

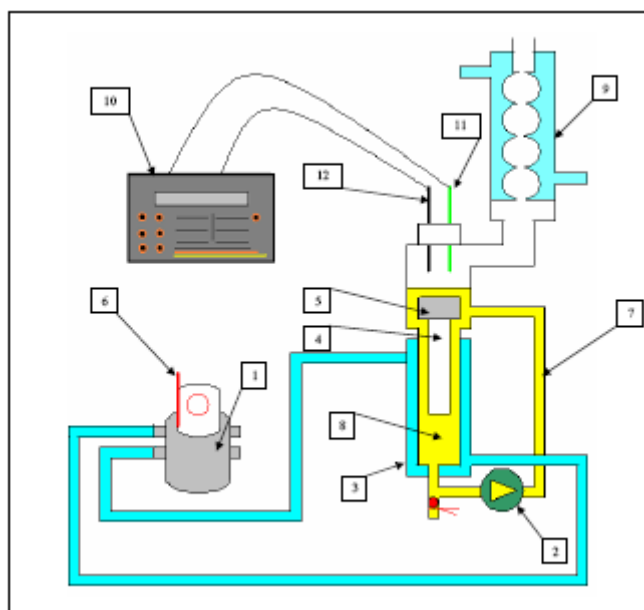
2.2.1. Principe du test

Il s'agit d'effectuer ici plusieurs expériences avec de deux solvants différents : eau désionisée et l'acide citrique. Chacun de ces solvants sera mis en contact avec l'aluminium et chauffer dans le réacteur pendant un laps de temps pré-défini. Une valeur de pH sera relevée après la phase de chauffage de plusieurs temps pré-défini pendant la manip. A la fin de l'expérience, une portion d'échantillon sera prélevée et mise dans un flacon en polypropylène de 100 ml en attendant les analyser pour doser l'aluminium par ICP-MS, technique d'analyse élémentaire, et le reste de solvant sera prélevé et mise dans un flacon en polypropylène de 250 ml. Ceci pourra nous fournir des renseignements quant aux populations courant un risque d'intoxication d'aluminium par le biais du matériel culinaire.

L'utilisation d'eau désionisée et d'acide citrique permette de simuler dans les conditions de cuisine des aliments.

Afin de réaliser cette étude, nous avons préparé un montage capable de servir et effectuer les manipulations en gardant toujours toutes les conditions essentielles pour avoir obtenir des résultats comparables.

Le schéma suivant montre le montage préparé pour l'étude de la modélisation du transfert de l'aluminium.



1. Bain thermostatique 2. Pompe 3. Réacteur 4. Echantillon de l'aluminium 5. Porte échantillon 6. Thermostat 7. Tubes Watson-Marlow en Bioprène de la pompe 8. Solution 9. Réfrigérant 10. pH-mètre 11. Electrode pH 12. Sonde de température

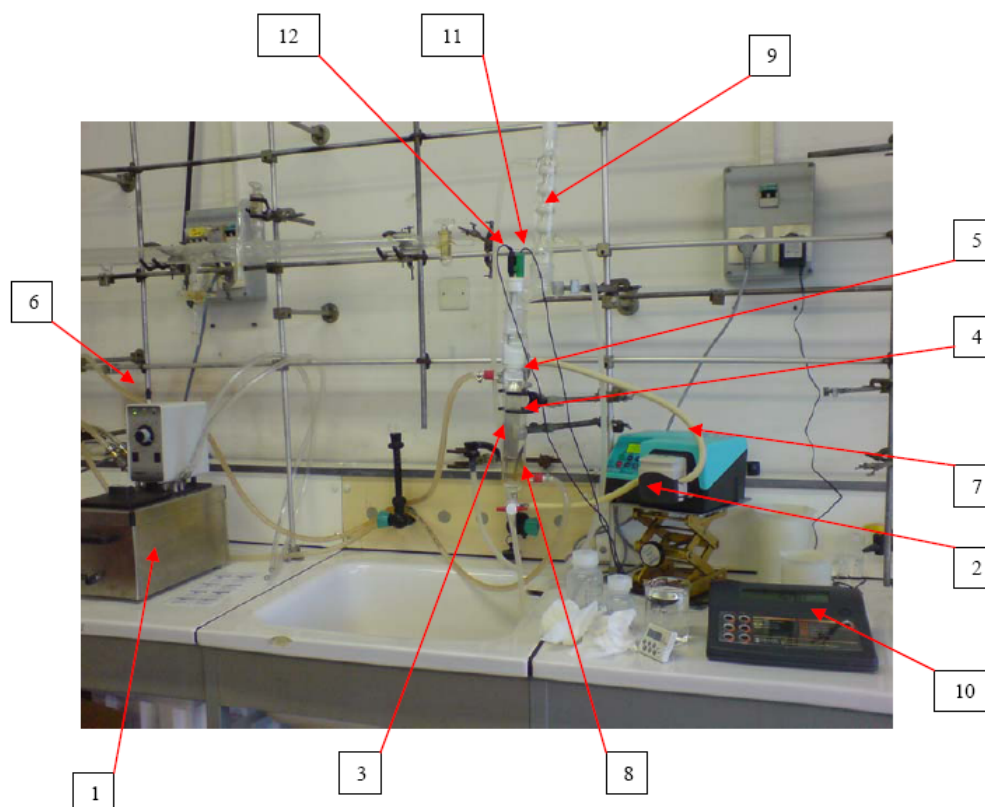
Figure 59 : Schéma du montage de l'étude du transfert de l'aluminium

2.2.2. Mode opératoire du test

Nous avons réalisé les expériences en introduisant dans le réacteur 275 ml de la solution. Après avoir fixé la température du bain thermostatique pour obtenir une température dans la

solution vers 20°, 50, ou 80C. On a mesuré le pH après que la température était fixée au début (avant de mettre l'échantillon de l'aluminium), en cours et à la fin de chaque manipulation. Puis on a coupé un échantillon d'aluminium d'une surface égale à $2,5 \times 15 = 37,5 \text{ cm}^2$, puis introduire cet échantillon dans le réacteur contenant la solution précédente. Ensuite, on précise à quelle vitesse de la pompe à 20, 200 ou 400 tr/min, on va donc réaliser le test. A la fin du temps de l'expérience (10, 30, 60 et 300 minutes), on va faire arrêter la pompe. Puis, vider la solution dans nos récipients décontaminés, alors on transvase dans deux bouteilles en polypropylène (100 et 250ml) décontaminées 50 et 225 ml de la solution précédente respectivement.

Les échantillons ont été identifiés avec le nom de la solution, la concentration et la date de mise en réalisation la manipulation.



1. Bain thermostatique 2. Pompe 3. Réacteur 4. Echantillon de l'aluminium 5. Porte échantillon 6. Thermostat 7. Tubes Watson-Marlow en Bioprène de la pompe 8. Solution 9. Réfrigérant 10. pH-mètre 11. Electrode pH 12. Sonde de température

Figure 60 : Le montage de l'étude du transfert de l'aluminium

Finalement, le réacteur et le tube de la pompe seront rincés 3 fois à l'eau désionisée en versant dans le réacteur 275ml de l'eau désionisée puis, laisser la pompe tourner à 200tr/min pendant 1 min.

On recommence les mêmes manipulations en variant le temps, la solution, la concentration de la solution, la vitesse de la pompe (soit le débit de la solution) et la température de la manipulation. Enfin, on procède aux dosages de l'Aluminium par **ICP-MS** spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif.

2.2.3. Dosage de l'Aluminium

L'aluminium contenu dans les solutions est dosé par spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS). Les analyses

sont réalisées avec l'ICP-MS series X7 (Thermo Electron Corporation, Cergy-Pontoise, France) du Service Central d'Analyse du CNRS, (Solaize).

3. COMPARAISON DES RESULTATS EXPERIMENTAUX AVEC LE MODELE THERMODYNAMIQUE

Les résultats expérimentaux sont fournis intégralement en annexe 20. Ils sont analysés en détail dans les paragraphes suivants.

3.1. EXPERIENCES A 20°C EN MILIEU ACIDE

La quantité totale d'aluminium dissoute ne dépasse 0.10 mg/L que deux fois, (0.125 et 0.132) et l'absence de conditions particulières pour ces deux expériences fait penser à une contamination (en amont de la prise d'échantillon puisque le dosage a été confirmé à deux reprises).

Le pH varie très peu au long de l'expérience et reste proche du pH d'équilibre de l'acide citrique dans l'eau, comme le montre la figure 61a.

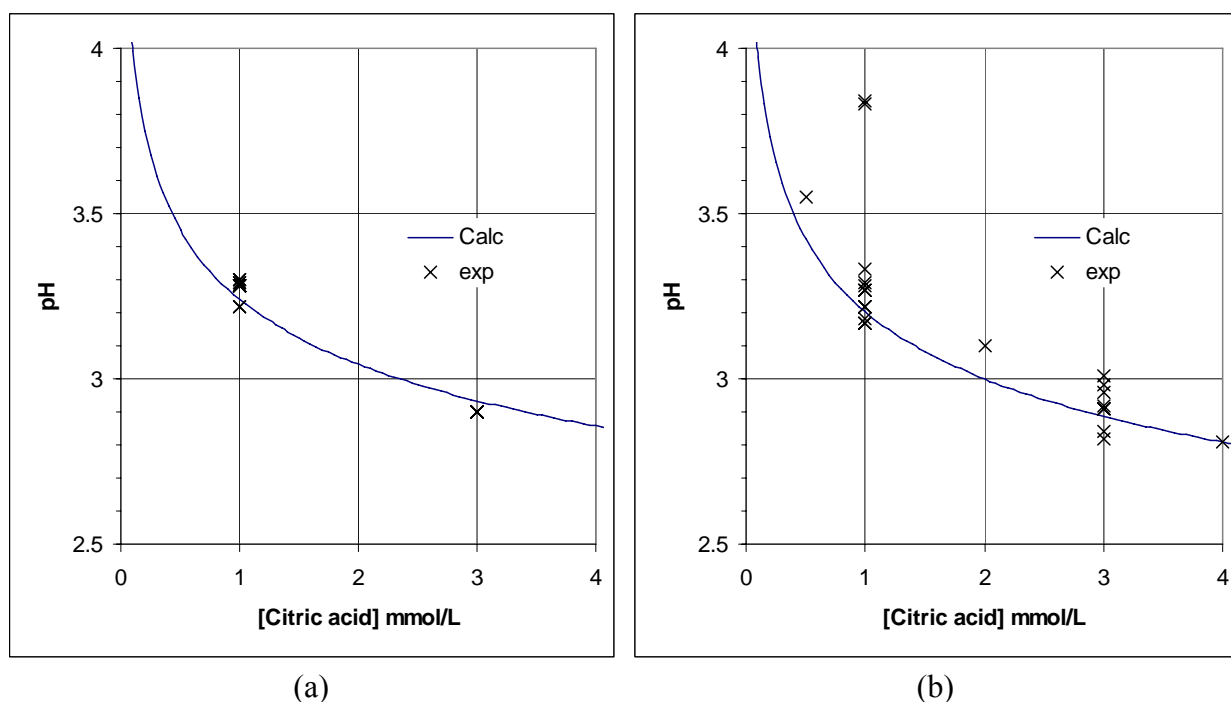


Figure 61 : pH expérimental et pH théorique à l'équilibre (a) : 20°C ; (b) : 84°C

Dans les conditions utilisées (1 et 3 mmol/L en acide citrique), la solubilité théorique des (oxy-) hydroxydes d'aluminium est très supérieure à la valeur mesurée (de l'ordre de 30mg/L à 1 mmol/L et 90 mg/L à 3 mmol/L), comme il a été montré à la figure 55 du paragraphe 1 de ce chapitre.

Par ailleurs, la quantité d'aluminium introduit dans l'expérience est d'environ 0.6 g, le volume liquide est d'environ 275 mL, ce qui mènerait à une concentration en cas de dissolution totale de plus de 2 g/L. L'observation des échantillons infirme d'ailleurs l'hypothèse d'une dissolution limitée par la quantité d'aluminium disponible.

Enfin, comme il a été montré sur la figure 58 du paragraphe 1, la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium à l'équilibre s'accompagnerait d'une montée du pH qui n'est pas observée ici.

On en déduit donc que la dissolution observée à 20°C est limitée par la cinétique.

3.2. EXPERIENCES A 51°C EN MILIEU ACIDE

On observe les mêmes phénomènes qu'à 20°C, avec toutefois une concentration totale en aluminium dissout montant jusqu'à 5 mg/L après 5h de contact dans une solution à 1 mmol/L d'acide citrique

3.3. EXPERIENCES A 84°C EN MILIEU ACIDE

Le tableau 71 permet la comparaison entre les valeurs typiques les plus élevées (relevées après 5h) et les valeurs théoriques (Bayerite ou Boehmite) :

Concentration en acide citrique	[Al] dosé	pH mesuré	[Al] théorique	pH théorique
mmol/L	mg/L	-	mg/L	-
1	50	3.8	25	4.1
3	50	3.0	70	4.0
10	50	2.6	200	3.8

Tableau 71 : Comparaison entre les valeurs typiques les plus élevées (relevées après 5h) et les valeurs théoriques (Bayerite ou Boehmite)

Les résultats à 3 et 10 mmol/L s'interprètent à nouveau comme une limitation cinétique de la dissolution, le couple ($[Al]_{total\ dissout}$, pH) est cohérent, sauf à 3 mmol/L, 5h comme il apparaît sur la figure 62 ci-dessous.

Le résultat à 1 mmol/L (qui a été confirmé par deux fois) est paradoxal : on obtiendrait une concentration d'aluminium dissout égale au double de la solubilité.

Par ailleurs, les couples ($[Al]_{total\ dissout}$, pH) ne sont pas cohérents pour ces valeurs élevées de solubilité, obtenues à 5h.

Une première interprétation serait de considérer que la couche d'hydroxyde est plutôt amorphe, conduisant à une solubilité supérieure à celle des (oxy-)hydroxydes considérés pour le calcul théorique, mais elle n'explique pas le décalage dans le diagramme ($[Al]_{total\ dissout}$, pH).

Une autre possibilité serait une erreur dans les résultats théoriques, due à la non-prise en compte du déplacement des équilibres de complexation de l'aluminium par le citrate, les valeurs des enthalpies associées à ces réactions n'étant pas, à notre connaissance, publiées.

Cependant, l'observation des échantillons traités fait apparaître des trous, sub-millimétriques mais bien visibles à l'œil nu. Les clichés de microscopie électronique à balayage révèlent eux aussi une corrosion par piqûre ; ce phénomène, bien connu, (« Pitting corrosion » en anglais) se produit dans les domaines de pH extrêmes et il est exacerbé par la présence d'inclusions de phases ségrégant des impuretés (Si, Mn) (Liao, 1999) qui ont été mises en évidence par diffraction des rayons X. Enfin, l'incohérence entre Al dissout et pH dans ce cas a été discutée par Tomcsányi (Tomcsányi, 1993).

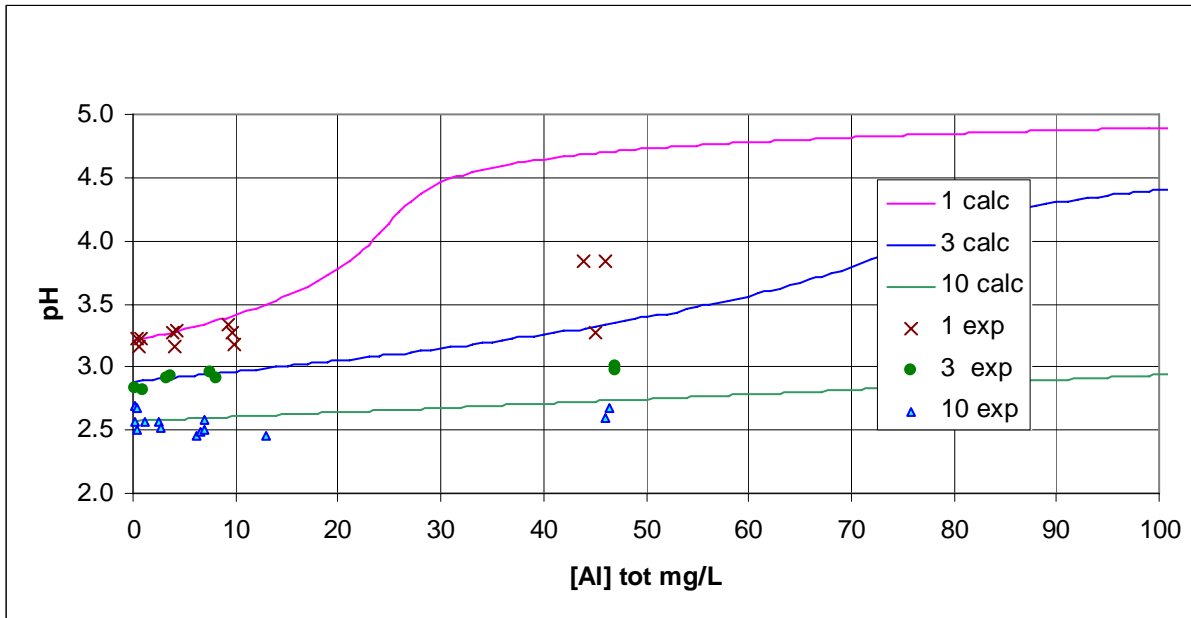


Figure 62 : Evolution théorique (traits pleins) et expérimentale (points) dans le diagramme pH/ [Al] dissout à 84°C, en présence initialement d'acide citrique

3.4. EXPERIENCES A 84°C EN MILIEU BASIQUE

Le pH initial mesuré de la solution (8.1) est cohérent avec le calcul théorique (7.8).

En présence de citrate de sodium, la concentration en aluminium dissout augmente avec le temps jusqu'à des valeurs élevées (environ 240 mg/L).

Cette valeur est très supérieure à la solubilité théorique de la Bayerite, qui ne dépasse pas 20 mg/L à pH = 8.2 (et a fortiori à celle de la boehmite).

Elle est par contre compatible avec la solubilité de l'hydroxyde d'aluminium amorphe (environ 400 mg/L à pH = 8.2), mais les variations du pH et de l'aluminium dissout ne sont pas compatibles entre elles, comme le montre la figure 63 ci-dessous.

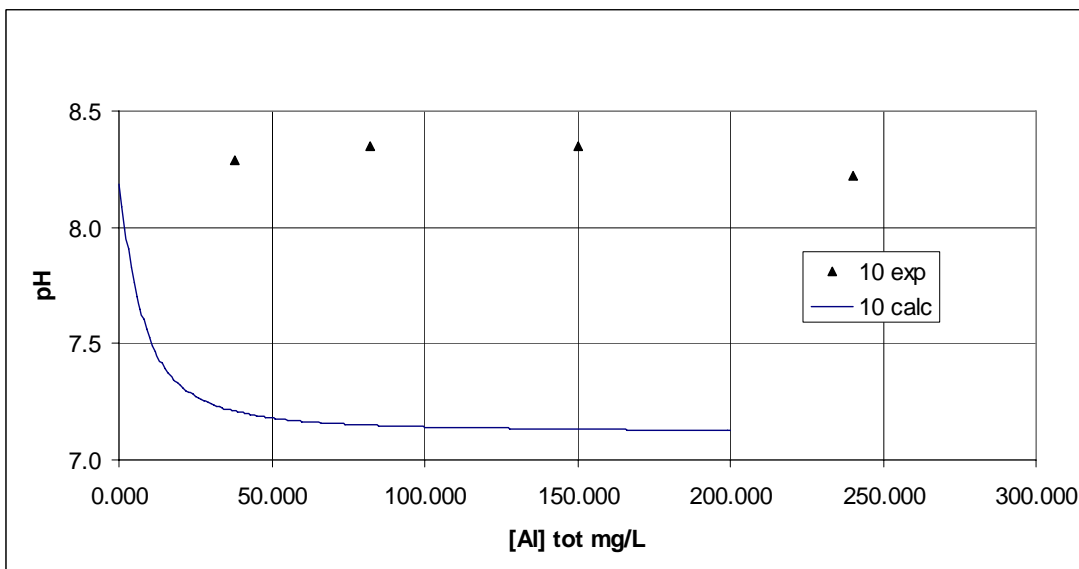


Figure 63 : Evolution théorique (traits pleins) et expérimentale (points) dans le diagramme pH/ [Al] dissout à 84°C, en présence initialement de citrate de sodium (10 mmol/L)

Les échantillons traités en milieu basique (citrate de sodium) à 84°C présentait après réaction un aspect hétérogène, ils étaient devenus gris, voire jaunâtres et présentait des trous. L'observation des échantillons met à nouveau en évidence un phénomène de corrosion par piqûre, qui n'est pas prise en compte dans notre modèle.

3.5. CONCLUSION

En milieu acide et sauf dans certaines expériences à temps très longs (5h), la cinétique de dissolution de l'aluminium peut se modéliser comme une dissolution de la couche de passivation, sous contrôle cinétique.

En milieu basique et dans certaines expériences à temps très longs en milieu acide, on observe de la corrosion par piqûre.

Les milieux alimentaires qui nous intéressent présentent des pH moins extrêmes que ceux que nous avons utilisés, surtout du côté basique et les durées de cuisson sont rarement de 5h (la recette du gigot de sept heures (Curnonski, 1953) n'est jamais réalisée dans un ustensile en aluminium), nous focaliserons donc l'étude sur les expériences où la corrosion s'est faite par dissolution uniforme de la couche de passivation et non par piqûre.

4. INFLUENCE DE L'AGITATION

4.1. BUT DU TEST

Les résultats préliminaires montrent que les expériences réalisées ne conduisent pas, au moins aux temps courts, à l'équilibre entre la couche d'aluminium oxydé et la solution.

La dissolution d'une phase solide comporte les étapes cinétiques suivantes :

- Transport du réactif (ici, le proton ou le chélatant) vers l'interface
- Adsorption du réactif à l'interface
- Réaction à l'interface
- Transport du produit (ici, l'aluminium, chélaté ou non) vers la solution

Les étapes de transport entre la solution et l'interface sont affectées directement par le régime hydrodynamique en solution.

Afin de déterminer si la dissolution de l'aluminium sous l'effet d'un chélatant est gérée par un régime diffusionnel (étapes de transport) ou par un régime réactionnel (Adsorption ou réaction), il est nécessaire de travailler dans un réacteur dans lequel le régime hydrodynamique est bien caractérisé.

Pour réaliser cet objectif de façon optimale, il aurait fallu utiliser un tube de longueur égale à plus de vingt fois le diamètre afin de pouvoir placer l'échantillon à plus de dix fois le diamètre de l'entrée et de la sortie. La contrainte de minimiser le volume de solution afin de préserver la précision de l'analyse chimique nous a amenés à adopter un compromis : l'échantillon est placé dans un tube, mais les entrées et sortie sont situés près des deux bouts de la plaque d'aluminium.

4.2. CONCENTRATION UTILISEE

Nous avons effectué le test avec une concentration de l'ordre de $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ de l'acide citrique.

4.3. METHODE

La courbe d'étalonnage donnant le débit de la pompe péristaltique en fonction de la vitesse de rotation du rotor a été préalablement tracée et les valeurs obtenues pour les trois vitesses choisies sont indiquées dans le tableau 72, ainsi que les paramètres pertinents pour l'eau aux deux températures étudiées (relevés sur le site du N.I.S.T., webbook.nist.gov).

Température (C)	°C	20			84		
Masse volumique	kg/m ³	998,21			969,26		
Viscosité	m.Pa.s	1,0016			0,33737		
Vitesse de rotation	tr/min	20	200	400	20	200	400
Débit	L/min	0,090	0,90	1,81	0,090	0,90	1,81
Diamètre interne du réacteur	mm	30					
Section de passage	m ²	$7,07 \cdot 10^{-04}$					
Nombre de Reynolds	-	64	637	1274	184	1837	3673

Tableau 72 : Conditions hydrodynamiques des expériences

4.4. RESULTATS

Nous avons obtenu les résultats présentés dans le tableau 73, Les concentrations de l'aluminium sont exprimées en mg.L^{-1} .

Température °C	20			84		
Re	64	637	1274	184	1837	3673
Temps (min)						
10	0,0105	0,115	0,029	0,63	0,78	0,3
30	0,0076	0,017	0,042	4	3,8	4,2
60	0,023	0,017	0,022	9,8	9,3	9,7
300	0,025	0,13	0,035	44	45	46

Tableau 73 : Influence des conditions hydrodynamiques sur la dissolution de l'aluminium

4.5. DISCUSSION

Le transfert de matière est caractérisé par le nombre de Sherwood, qui varie, dans la zone d'écoulement où nous nous situons, comme la racine carrée du nombre de Reynolds.

A température constante, la variation du nombre de Reynolds d'un facteur 20 correspond donc à une variation du nombre de Sherwood d'un facteur proche de 5.

Cette variation ne se traduit par aucune modification significative de la cinétique de dissolution : on en conclue donc que la cinétique de dissolution de l'aluminium dans nos conditions expérimentales, est réglée par un régime réactionnel.

En d'autres termes, les étapes de transfert du réactif vers l'interface et de l'aluminium vers la solution ne sont pas déterminantes de la cinétique globale.

Notre résultat rejoint les conclusions de Dietzel (Dietzel & Böhme, 2005), Ganor (Ganor et al. 1999) et Bloom (Bloom & Erich 1987), sur la dissolution de la gibbsite, un hydroxyde d'aluminium, certes différent de ceux que l'on peut rencontrer à la surface de l'aluminium oxydé, mais de structure proche.

5. ETUDE CINETIQUE

5.1. MODE OPERATOIRE

Afin d'éviter de faire varier le volume réactionnel en cours de réaction, chaque temps correspond à une expérience différente.

Chaque série est réalisée avec un jeu de conditions (concentration totale en espèces citriques, contre-ion, température, agitation) constantes.

L'effet de l'agitation ayant été reconnu comme négligeable, nous avons effectué la moyenne des essais à (concentration totale en espèces citriques, contre-ion, température) constantes et agitation variable. Deux points aberrants (Ech. 6 et ech. 9) ont été rejetés.

La feuille d'aluminium est utilisée sans pré-traitement.

5.2. RESULTATS

Les résultats bruts sont donnés en détail en annexe 20.

L'espèce citrate est introduite sous forme d'acide citrique (contre-ion : H^+), le pH initial est acide (de 3,6 pour $5,0 \cdot 10^{-4}$ mol/L d'espèce citrate à 2,5 pour $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol/L) et il varie très peu en cours d'expérience.

Les courbes cinétiques sont données sur les figures 64 à 66 ci-dessous :

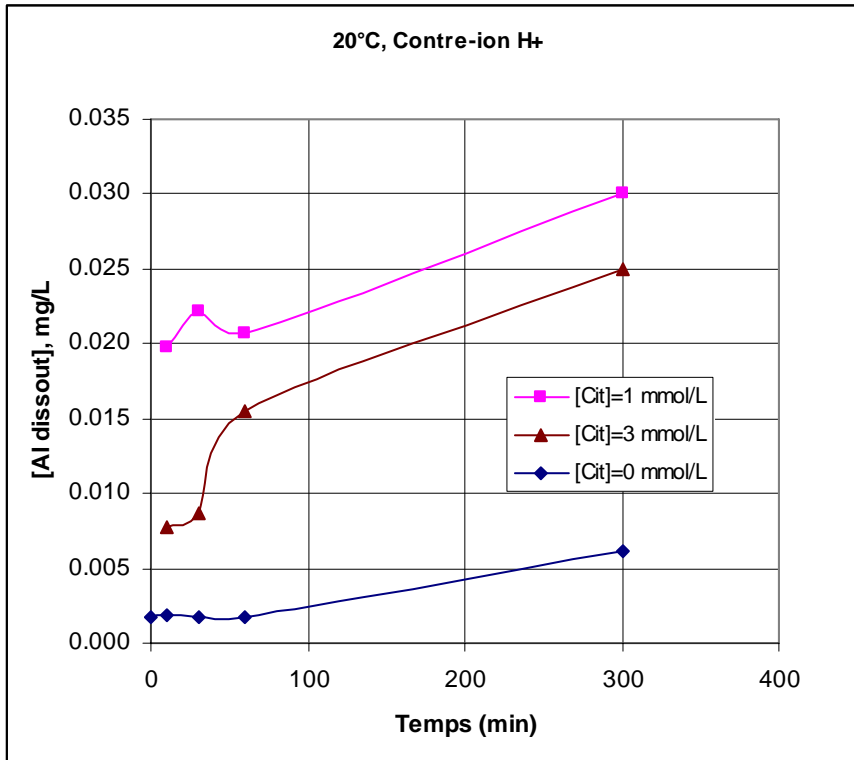


Figure 64 : Cinétique de dissolution à 20°C en présence d'acide citrique

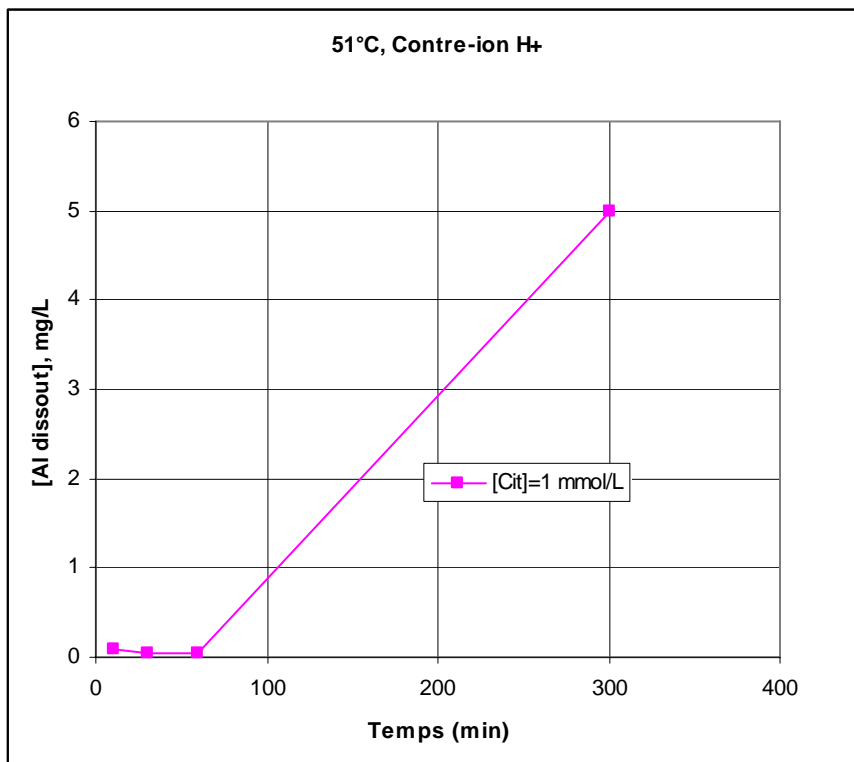


Figure 65 : Cinétique de dissolution à 51°C en présence d'acide citrique

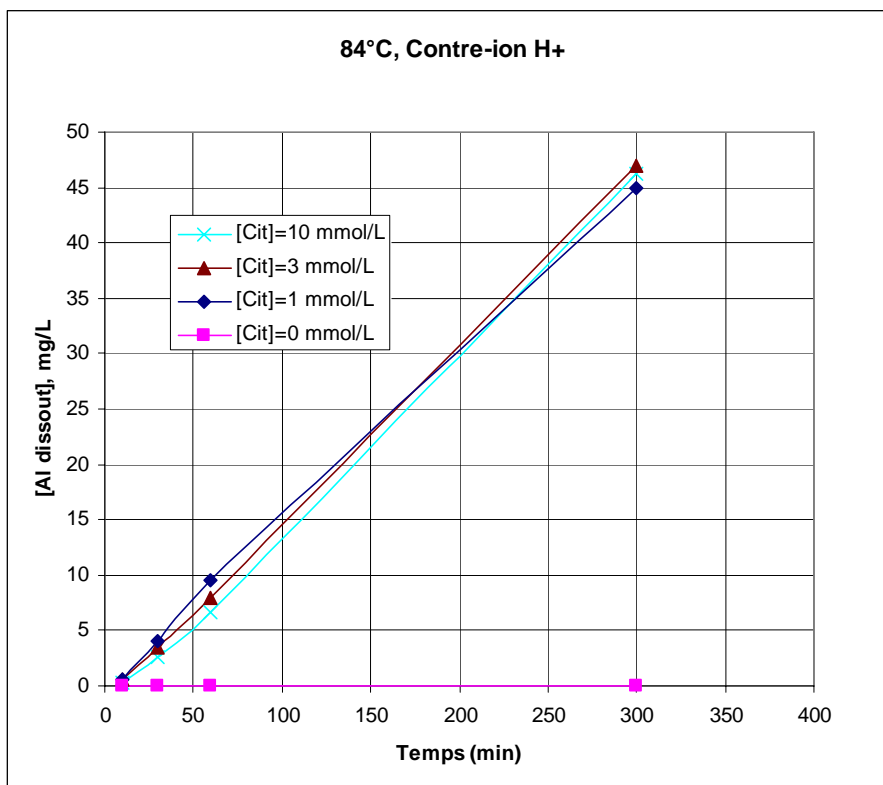


Figure 66 : Cinétique de dissolution à 84°C en présence d'acide citrique

La simple observation des échelles de ces graphiques met en évidence la très forte dépendance du phénomène à la température qui sera discutée plus loin.

Les résultats obtenus à 20°C se situent d'ailleurs dans une gamme telle que le bruit de fond de la mesure, d'éventuelles pollutions,...obligent à une grande prudence dans l'utilisation des résultats.

Les résultats obtenus à 84°C, qui se situent dans une plage où la mesure de l'aluminium dissout est fiable, permettent de tirer deux conclusions :

- la vitesse de dissolution est constante dans le temps, dans le domaine considéré
- au delà d'un seuil (lui-même inférieur à 0.5 mmol/L), la vitesse de dissolution ne dépend pas de la concentration en acide citrique.

Les pentes des courbes ci-dessus, relevées dans la zone linéaire, sont les suivantes :

T (°C)	[Citrates] (mmol/L)	k ($\mu\text{mol}/(\text{L}\cdot\text{s})$)
20	1,0	3,46E-05
20	3,0	2,10E-05
51	1,0	9,81E-03
84	1,0	9,26E-02
84	3,0	9,57E-02
84	10,0	9,57E-02

Tableau 74 : Influence de la température

5.3. DISCUSSION

Les résultats de dissolution en milieu acide sont compatibles avec une interprétation en termes de régime cinétique, d'ordre apparent 0, loin de l'équilibre, ce qui n'est pas rare dans les réactions ayant lieu à une interface plane.

En effet, les cinétiques des réactions hétérogènes peuvent se mettre sous la forme du produit de deux termes (Soustelle, 2006_a) : $v = \phi \cdot E$ où v est la vitesse globale du processus, ϕ est un terme intrinsèque dépendant des paramètres intensifs (T,p, concentrations locales,...) et E est un terme d'extension spatiale de la zone réactionnelle.

Dans le cas d'une interface non plane ou d'une réaction localisée (germination et croissance lentes et de vitesses comparables par exemple), le terme E varie tout au long de la réaction. Dans le cas d'une interface plane et si la réaction s'effectue de façon uniforme à la surface de celle-ci, le terme E reste constant et égal à l'aire initiale de l'interface considérée.

Le terme ϕ est produit par la compétition entre la vitesse intrinsèque de la réaction directe, ϕ^+ (ici $\text{Al(OH)}_3, \text{Solide} + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$) et celle de la réaction inverse ϕ^- . Soustelle a montré (Soustelle, 2006_c) que ce terme peut se mettre sous la forme : $\phi = \phi^+ \left(1 - \exp \frac{\lambda_i \Delta G}{RT} \right)$

où λ_i ne dépend que des coefficients stoechiométriques dans l'équation chimique de l'étape lente et ΔG est la variation d'enthalpie libre associée à la réaction considérée dans les conditions de l'observation. Nous considérons une réaction spontanée, loin de l'équilibre, donc ΔG est négative et grande devant RT : le terme $\exp \frac{\lambda_i \Delta G}{RT}$ est donc petit devant 1 et le processus est gouverné par les concentrations locales des réactifs seulement. L'accumulation des produits de réaction dans la solution, au cours du temps, est donc sans effet sur le terme ϕ .

Les termes ϕ et E étant constants dans le temps, leur produit $v = \phi \cdot E$ l'est aussi et l'on a une vitesse de dissolution constante produisant une variation linéaire de l'aluminium dissout en fonction du temps.

6. INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE

L'influence de la température n'a été testée qu'en milieu acide.

Les résultats expérimentaux ont été présentés au tableau 74 (premier tableau du paragraphe cinétique)

Bien que conscients de l'imprécision d'un tel traitement effectué sur deux ou trois températures seulement, nous présentons en figure 67 le tracé du logarithme de la constante cinétique en fonction de l'inverse de la température absolue :

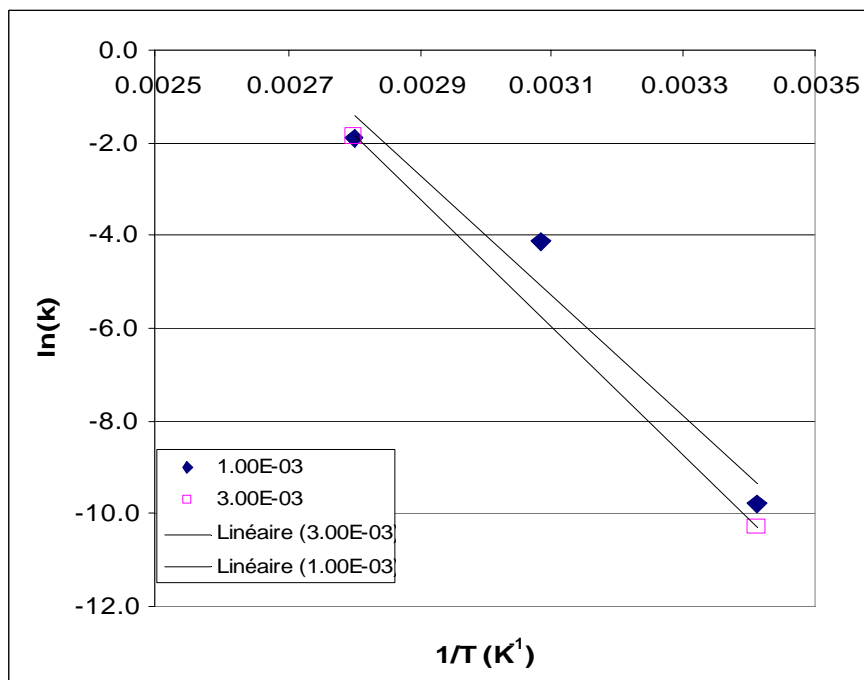


Figure 67 : Le tracé du logarithme de la constante cinétique en fonction de l'inverse de la température absolue

Les pentes obtenues à 1 et 3 mmol/L en citrate total sont respectivement de environ -13000 et environ -13800 K. En considérant une dépendance de type "Arrhénius" $k = k^{\circ} \exp\left(\frac{-E^{\#}}{RT}\right)$, on obtient pour $E^{\#}$ une valeur proche de 110 kJ/mol.

L'enthalpie de dissolution des hydroxydes d'aluminium est assez mal connue mais les valeurs avancées sont généralement proches de 100 kJ/mol (Tagirov, 2001).

Sans être suffisamment exhaustifs pour en faire la preuve formelle, nos résultats sont compatibles avec une cinétique dans laquelle la dissolution de l'hydroxyde d'aluminium précéderait l'étape déterminant la cinétique (Soustelle, 2006_b).

7. INFLUENCE DE LA CONCENTRATION

7.1. BUT DU TEST

Dans cette partie, nous avons étudié les effets de la concentration de l'acide citrique décrits dans 2.1.2 de ce chapitre à plusieurs concentrations ; nous avons fixé la vitesse de la pompe à 200 tr/min. Ce test a été réalisé à deux températures et quatre temps (10, 30, 60 et 300 minutes).

7.2. CONCENTRATION UTILISEE

Nous avons effectué le test avec plusieurs concentrations 0, 0.0005, 0.001, 0.002, 0.003, 0.004 et 0.01 mol.L⁻¹ qui ont été définies au paragraphe 7.3.

7.3. RESULTATS

Le tableau 75 et la figure 68 ci-dessous font apparaître que la quantité dissoute à un temps donné ne dépend pas de la concentration initiale en acide citrique, pourvu que celle-ci dépasse un seuil dont la valeur est inférieure à 0.5 mmol/L.

Température °C	84					
[C] acide citrique	0	0.0005	0.001	0.002	0.003	0.004
Temps (min)						
10	0.017		0.78		0.27	
30	0.025		3.8		3.3	
60	0.0093	11.2	9.3	8.8	8.2	8
300	0.0083		45		47	

Tableau 75 : Effet de la concentration de l'acide citrique à 84° C et différents temps

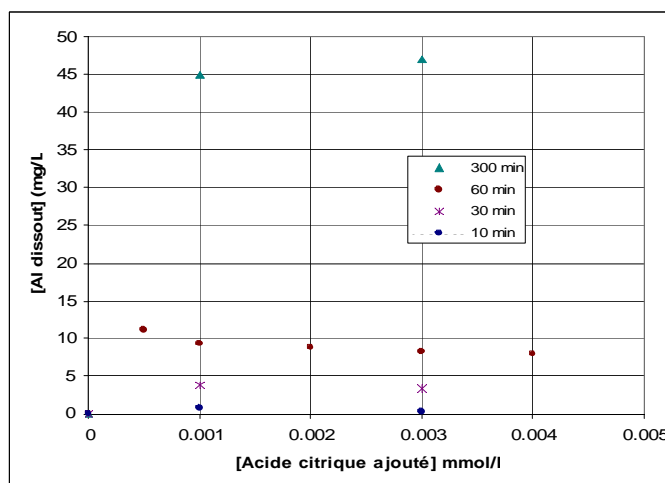


Figure 68 : Effet de la concentration de l'acide citrique à 84° C et différents temps

7.4. DISCUSSION

Les expériences se déroulant loin de l'équilibre, il n'est pas étonnant que le déplacement d'équilibre par complexation n'influence pas la cinétique.

L'absence de tout effet montre que la complexation avec l'espèce citrate n'est pas une étape cinétiquement déterminante.

On retrouve l'effet de seuil sur le pH des solutions :

[espèce citrate] mmol/L	pH
10.0	2.5
3.0	2.9
1.0	3.2
0,5	3.6
-	5.6

Tableau 76 : Effet de seuil sur le pH des solutions

Ces résultats sont en assez bon accord avec le pH calculé par le programme Phreeqc :

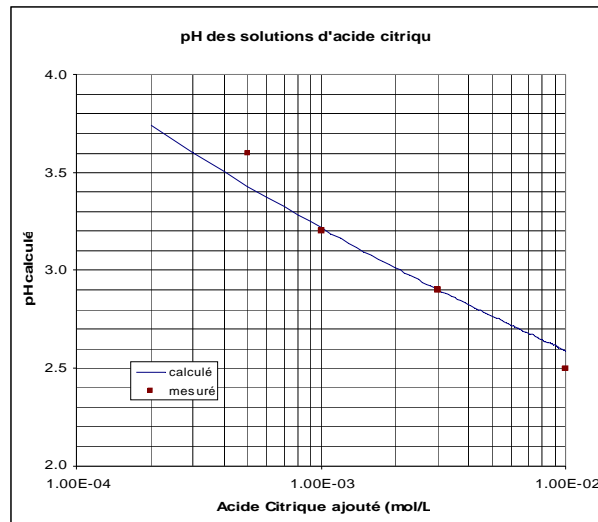


Figure 69 : Le pH calculé par le programme Phreeqc

La valeur de 5,6 pour de l'eau déminéralisée étant elle-même classique.

8. INFLUENCE D'UN PRETRAITEMENT DE LA FEUILLE D'ALUMINIUM

8.1. BUT DU TEST

Il est connu (Alwitt, 1976) que la nature de la couche de passivation change selon que celle-ci a été générée à basse ou haute température, la transition se situant vers 90°C.

8.2. METHODES EXPERIMENTALES

Nous avons traité la feuille d'aluminium préalablement à son attaque par l'acide citrique dans de l'eau pure, pendant une durée de (15, 30, 60 ou 300 min) à une température de 20°C ou 94°C. Afin d'obtenir une bonne discrimination, l'attaque a été effectuée dans les conditions les plus sévères : 84°C et 10 mmol/L en acide citrique initial.

Nous avons traité la feuille d'aluminium préalablement à son attaque par l'acide citrique dans de l'eau pure, pendant une durée de (15, 30, 60 ou 300 min) à une température de 20°C ou 94°C. Afin d'obtenir une bonne discrimination, l'attaque a été effectuée dans les conditions les plus sévères : 84°C et 10 mmol/L en acide citrique initial.

Les clichés de Microscopie Electronique à Balayage (SEM) ont été réalisés sur le ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) 200 du LGP₂ par Mme Bertine Khelifi. ESEM 200 est un QUANTA 200 de la société FEI, équipé d'un système de microanalyse X, SPIRIT de la société PGT, d'une platine peltier (-5°C + 60°C), fonctionnement sans eau, précision de la régularisation de la température : 0,1 °C), d'un micromanipulateur et d'un micro injecteur. Une platine motorisée eucentrique 4 axes 50 mm x 50 mm, une caméra infra-rouge, un détecteur d'électrons secondaires gazeux (GSED) pour mode environnemental, un

détecteur d'électrons secondaires gazeux grand champ GSED-LF pour mode low vacuum, un détecteur d'électrons secondaires pour mode haut vide, un détecteur solide basse tension pour électrons rétro diffusés, un détecteur solide basse tension analytique pour électrons rétro diffusés en milieu gazeux (GAD) avec cône EDX intégré, et un détecteur d'électrons rétro diffusés et secondaires pour mode ESEM permettant de travailler sur des liquides et des émulsions en SE et BSE.



Figure 70 : Microscope électronique à balayage "environnemental" de la société FEI, ESEM Quanta 200

Les spectres de diffraction des rayons X (XRD) ont été réalisés par M. Stéphane Coindeau au CMTC (laboratoire de recherche scientifique du Consortium des Moyens Technologiques Commun) sur un appareil Diffractomètre PanAlytical X'Pert Pro MPD. L'instrument est un Panalytical X'Pert Pro MPD fonctionnant en mode Theta/Theta. Les mesures ont été faites avec une anode en cuivre (longueur d'onde 1,5406 Å), soit en mode incidence rasante avec une incidence de 1°, soit en mode Bragg-Brentano où les échantillons étaient placés sur un support dit "zero background".



Figure 71 : Diffractomètre PanAlytical X'Pert Pro MPD

8.3. RESULTATS

La figure 72 ci-dessous illustre la variation de la quantité d'aluminium dissoute en fonction du temps pour des feuilles non traitées ou traitées dans l'eau à 94°C pendant 5h : elle montre un

effet très important du pré-traitement à 94°C, qui diminue la quantité dissoute par un facteur allant de 20 à environ 60, alors que le pré-traitement à l'eau froide est sans effet. Cette protection de la feuille par le prétraitement est conservée lors d'une attaque à température plus élevée (100°C).

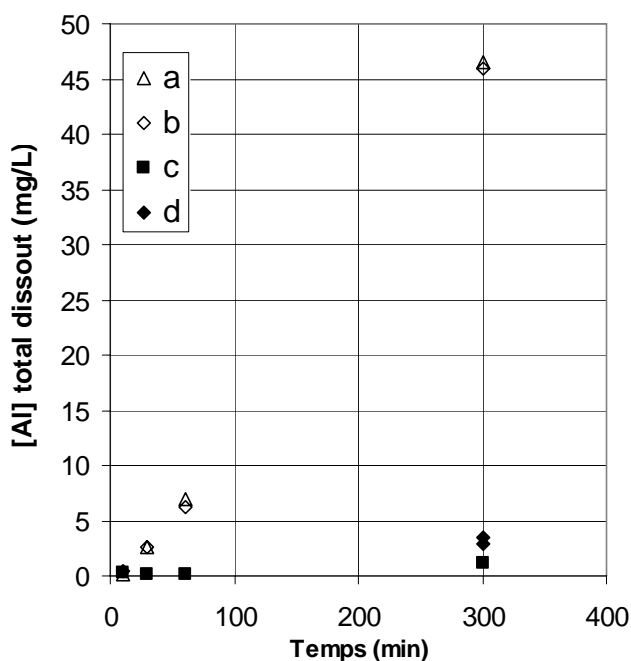


Figure 72 : [Al] total dissout (mg/L) en fonction de la durée d'attaque et de la température d'attaque (Acide citrique 10 mmol/L)

- (a) sans prétraitement (attaque : 84°C)
- (b) avec prétraitement 5h à 20°C (attaque : 84°C)
- (c) avec prétraitement 5h à 94°C (attaque : 84°C)
- (d) avec prétraitement 5h à 94°C (attaque : 100°C)

La figure 73 illustre l'effet de la durée d'un prétraitement à 94°C sur la dissolution. On voit qu'un prétraitement court, de quelques minutes, assure déjà une réduction par un facteur 3 de la quantité dissoute, un pré-traitement d'une demi-heure assurant une réduction par un facteur 9 de cette quantité.

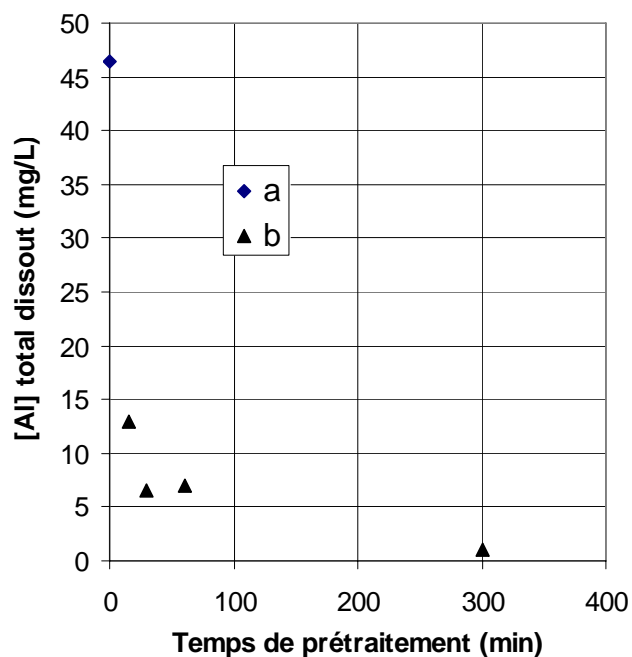


Figure 73 : [Al] total dissout (mg/L, attaque 5h à 84°C, Acide citrique 10 mmol/L) (a) sans prétraitement (b) avec prétraitement de durée variable à 94°C

8.4. CARACTERISATION DE LA COUCHE DE PASSIVATION

La figure 74 ci-dessous montre l'aspect, vu par SEM, de la surface de la feuille, vierge ou ayant subi un pré-traitement de 5h à 94°C.

La feuille vierge montre un relief hétérogène, assez lisse mais comportant quelques macropores (diamètre d'environ 0.5 μm).

Au contraire, la feuille pré-traitée présente une surface tapissée de fines aiguilles courbes mesurant environ 0.2 μm dans leur longueur et moins de 50 nm dans leur épaisseur, délimitant des mésopores. Cette morphologie est classique de la boehmite ou de la pseudoboehmite (Poisson *et al.*, 1987).

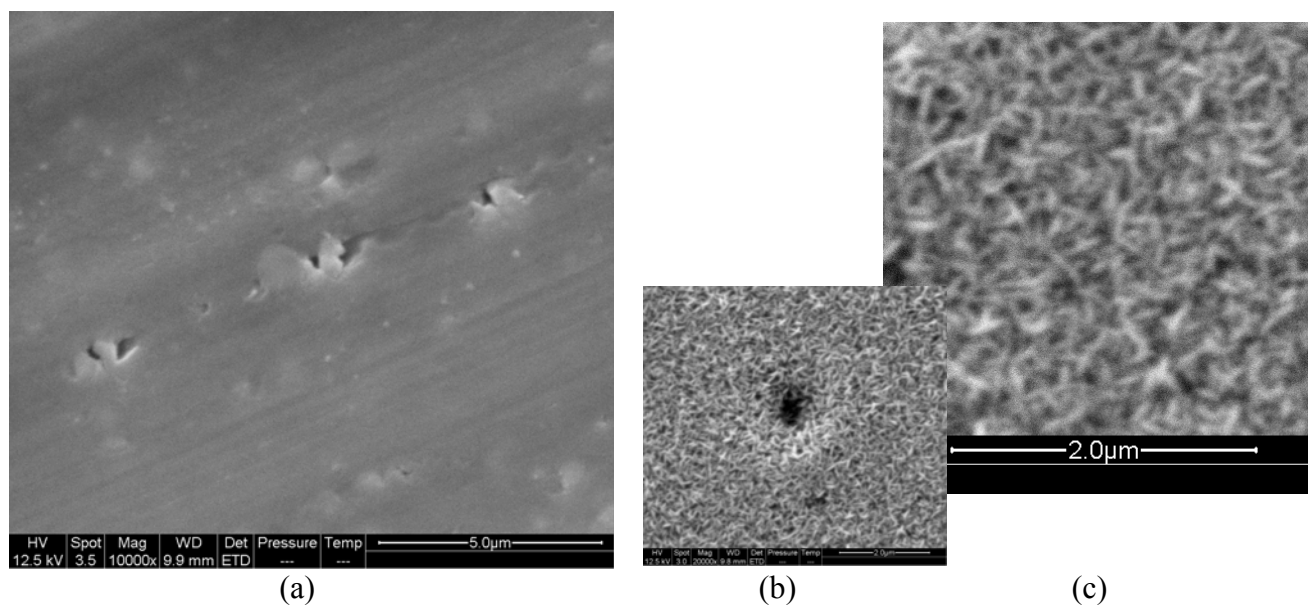


Figure 74 : Photographies SEM de la surface de la feuille

- (a) vierge
- (b) pré-traitée, taille d'image ajustée pour un grandissement final identique à (a)
- (c) pré-traitée, détail

Après attaque par l'acide citrique (5h, 84°C, 10 mmol/L), on remarque sur la figure 75 ci-dessous que la feuille non prétraitée voit sa rugosité de surface augmenter, alors que la feuille prétraitée garde globalement la même morphologie.

On observe aussi, sur la figure 76, sur cette feuille pré-traitée à 94°C pendant 5h et soumise à attaque acide à 84°C pendant 5h, la croissance de cristaux dont la morphologie est typique de la bayerite.

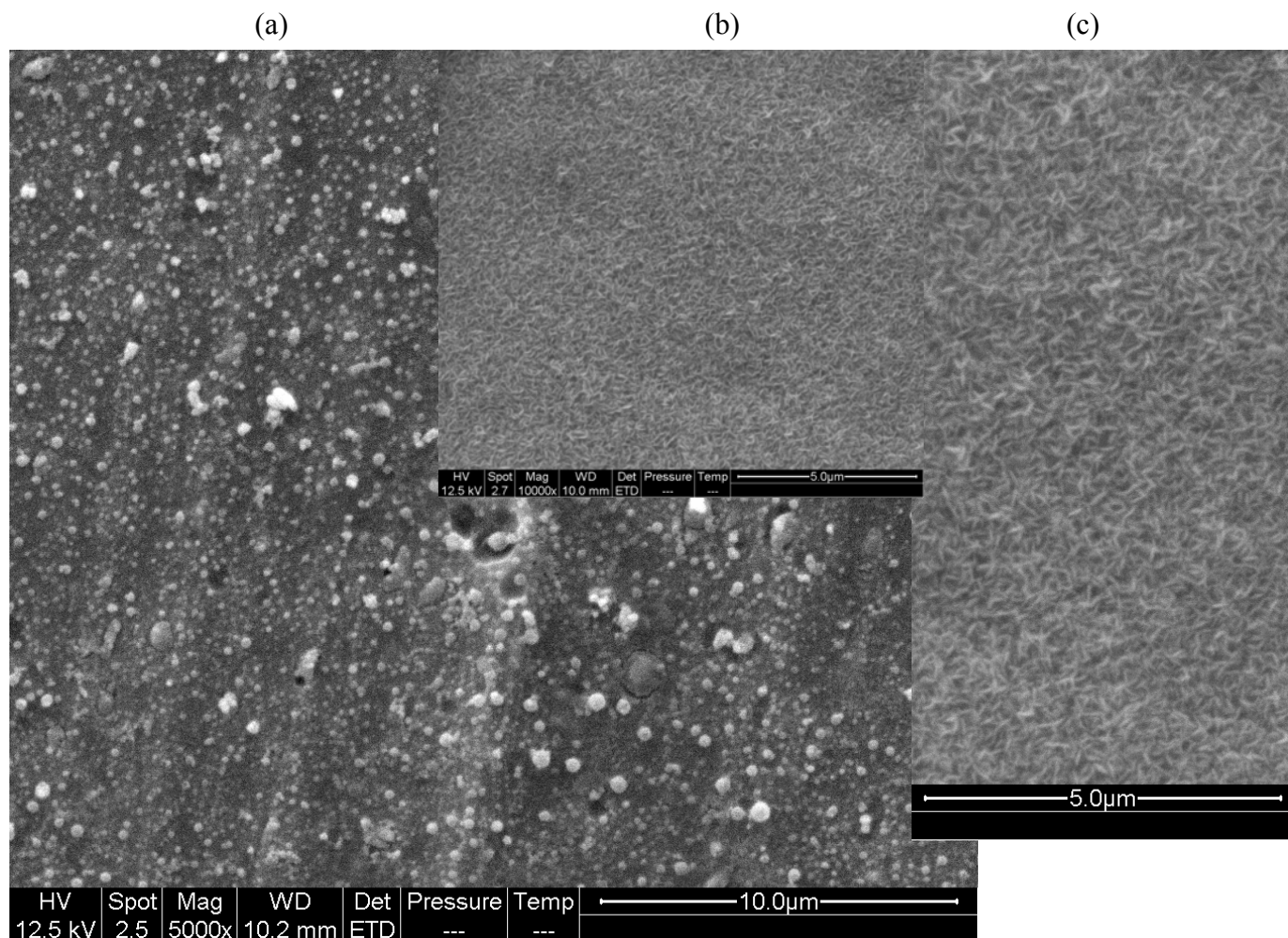


Figure 75 : Photographies SEM de la surface de la feuille après attaque acide

- (a) vierge
- (b) pré-traitée, taille d'image ajustée pour un grandissement final identique à (a)
- (c) pré-traitée, détail

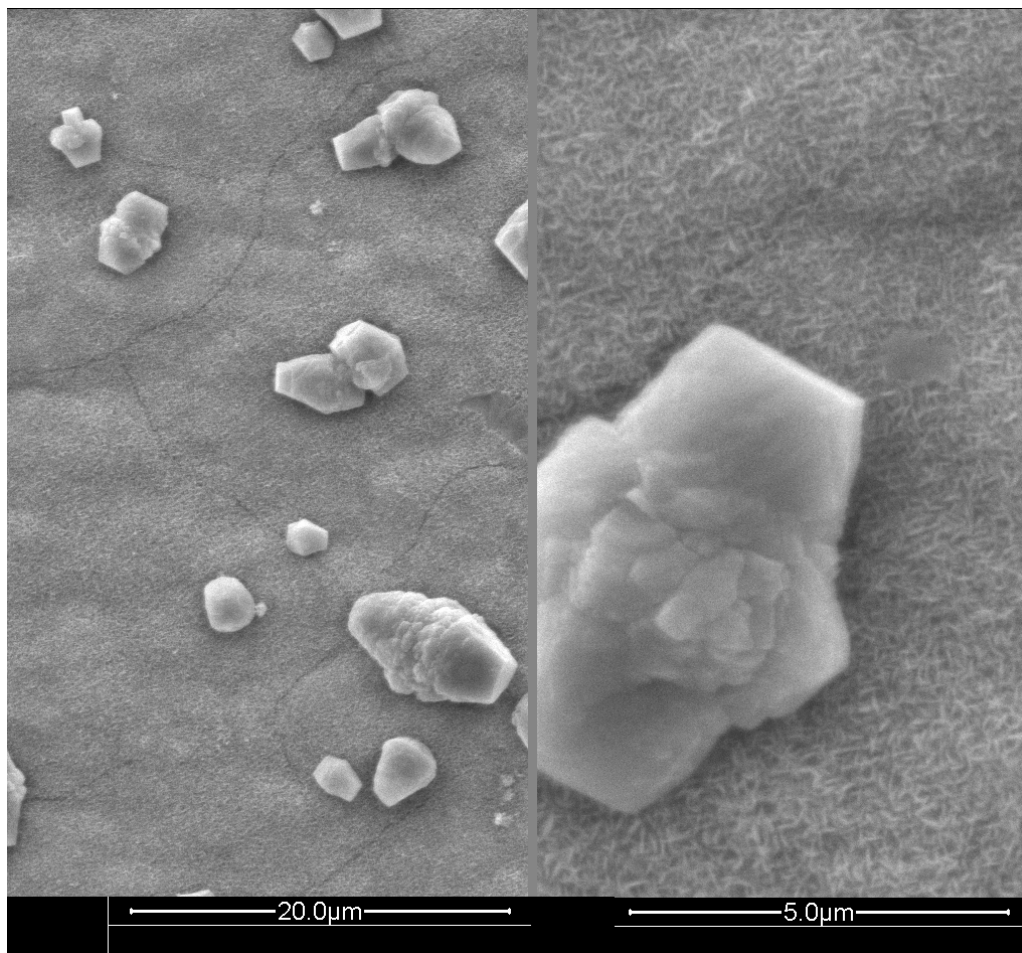


Figure 76 : Croissance de bayerite lors de l'attaque par l'acide citrique à la surface d'une feuille pré-traitée

La diffraction des rayons X ne détecte pas de phase cristallisée sur les échantillons sans prétraitement, que ce soit avant ou après attaque.

Par contre, l'échantillon pré-traité présente les raies caractéristiques de la boehmite, alors que l'échantillon pré-traité puis attaqué présente des raies de bayerite.

Les spectres sont présentés en annexe 21.

9. DISCUSSION DES RESULTATS ET PROPOSITION DE MODELE CINETIQUE EN MILIEU ACIDE

Les résultats obtenus ci-dessus et notamment les observations suivantes :

- indépendance de la cinétique de dissolution envers l'agitation
- dépendance de la cinétique de dissolution au pH mais pas à la concentration en complexant en solution
- vitesse de dissolution constante dans le temps

constituent, si ce n'est une preuve formelle (toujours difficile à obtenir dans le domaine cinétique), du moins un ensemble d'éléments permettant de proposer un modèle cinétique pour la dissolution de l'aluminium en feuille en présence d'espèce citrate, en milieu acide.

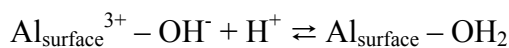
1) protonation de la surface de l'hydroxyde d'aluminium formant la couche de passivation ; cette étape, ne faisant intervenir que des protons, doit être infiniment rapide devant toutes les autres ; elle est donc à l'équilibre, équilibre lui-même réglé par :

- le pH de la solution aqueuse (lui-même dépendant de la nature et de la concentration des espèces ajoutées),

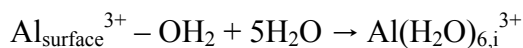
- la distribution des pKa de surface,

- la force ionique (via le potentiel électrostatique en surface).

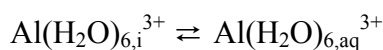
De nombreux modèles de ce type d'interactions ont été développés : voir par exemple (Jolivet, 1994).



2) passage en solution d'un ion aluminium ayant un OH protoné dans sa sphère de coordination (étape élémentaire de dissolution), comme étape lente



3) transfert rapide de l'espèce aluminium dissoute de la surface vers le coeur (bulk) de la solution



4) complexation rapide de l'espèce aluminium en solution

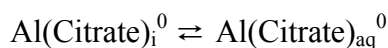


ou bien :

3) complexation rapide de l'espèce aluminium dans la couche de surface



4) transfert rapide de l'espèce aluminium complexée de la surface vers le coeur (bulk) de la solution



Ce mécanisme est similaire à celui que Ganor (Ganor, 1999) a décrit pour la dissolution de la Gibbsite à faible force ionique, sous l'effet d'un acide non complexant.

La nature du complexant n'intervient dans un tel mécanisme que par son acidité (nombre d'hydroxyles acides et pKa(s)) et non par sa ou ses constante(s) d'association avec l'aluminium.

On peut proposer plusieurs causes à l'effet du prétraitement, mis en évidence au paragraphe 8 :

- augmentation de l'épaisseur du film permettant d'éviter le passage du régime de dissolution uniforme au régime de corrosion par piqûre ;
- diminution de l'aire interfaciale spécifique du film, la pseudo-boehmite présentant généralement une aire spécifique inférieure à celle de l'hydroxyde amorphe, avec diminution du facteur d'extension spatiale E dans la cinétique globale ;
- modification de l'acidité de surface : en effet, la surface majoritairement exposée de la boehmite est la face 001, sur laquelle les OH sont de type II (pontant entre deux ions aluminium), alors que l'hydroxyde amorphe présenterait des surfaces mal définies constituées des trois types I, II et III. L'acidité des OH de surface augmentant avec leur coordination (Hiemstra, 1989), les OH de type I de l'hydroxyde amorphe seraient plus facilement protonables et conduiraient, selon le mécanisme décrit plus haut, à une dissolution plus rapide.

Ces résultats peuvent trouver plusieurs applications concrètes :

- le contrôle cinétique de la dissolution dans les conditions culinaires normales explique la grande dispersion des résultats de la littérature, notamment lorsque le temps ou la surface de matériau exposée ne sont pas décrits ;
- la connaissance du pH d'une préparation alimentaire devrait permettre de prédire sa cinétique de contamination par l'aluminium, sans que le détail des constituants soit nécessaire ;
- il est possible de rendre l'aluminium plus résistant à la dissolution par un pré-traitement simple : ce dernier résultat peut avoir un impact majeur en termes de santé publique.

PARTIE 3

DISCUSSION – **CONCLUSION –** **PERSPECTIVES**

DISCUSSION

La bibliographie a montré l'importance de l'aluminium comme matériau, notamment dans le domaine alimentaire. Elle a aussi fait apparaître l'implication de l'aluminium dans plusieurs pathologies, aiguës ou chroniques, notamment des maladies neurologiques graves qui pourraient être liées avec l'exposition répétée à l'aluminium à faible dose.

Elle nous a par ailleurs donné les bases de la spéciation d'aluminium en solution et les méthodes de dosage.

Dans la partie expérimentale, nous avons étudié dans le premier chapitre la migration de l'aluminium du contenant vers l'aliment lors de sa conservation et/ou de sa cuisson. Plusieurs aliments (jus de citron, épinards, lait, fromage blanc, jus de tomate) et deux types de contenants en aluminium (barquettes, casseroles) ont été testés. Pour les aliments solides ou semi-solides, il nous a paru intéressant de faire un échantillonnage tenant compte de la proximité de la source de chaleur et de la proximité de la paroi en aluminium.

Il a été montré que la teneur en aluminium transférée du contenant à l'aliment dépend de l'aliment lui-même, le cas des épinards étant particulier puisque ce végétal, naturellement riche en aluminium, perd une partie de son contenu aluminique vers l'eau de cuisson.

Le transfert de matière est lent dans le cas d'aliments solides ou très visqueux, ce qui se traduit par le dosage d'une plus forte concentration d'aluminium près des parois.

Le transfert semble être gouverné par des règles cinétiques, puisque la quantité dosée dans l'aliment augmente avec le temps et la température de traitement.

Dans le cas du jus de citron, il a été montré que la quantité transférée à temps et température identiques diminue lors de la dilution de l'aliment par de l'eau, ce qui correspond à une diminution de la concentration en chélateurs potentiels et de l'acidité.

Il a aussi été montré que des traitements successifs dans une même casserole ne donnent pas lieu à un phénomène d'usure particulier, ni d'ailleurs de passivation.

L'utilisation de casseroles de différentes provenances, donc de différentes qualités de métal, fait apparaître une forte influence de ce facteur, avec des quantités dissoutes qui varient (toutes choses égales par ailleurs) d'un facteur qui peut atteindre 40 quand on passe du récipient acheté au Sénégal (le moins réactif) à celui qui provient du Bangladesh (le plus réactif).

Les teneurs en aluminium dosées dans les aliments après traitement, particulièrement ceux simulant la cuisson, peuvent être grandes devant les teneurs initialement présentes et dépasser les apports journaliers courants. Cependant, il n'a pas été mis en évidence dans cette étude de situation où la consommation normale d'un aliment cuit dans un contenant en aluminium amènerait la dose reçue au dessus du seuil maximum tolérable selon la World Health Organisation, qui est de 60 mg/jour.

L'interprétation de ces résultats reste délicate, notamment parce que les aliments sont des milieux complexes, variant entre eux par leurs caractéristiques physiques tout autant que chimiques, la composition chimique étant elle-même complexe.

Cette complexité, ainsi que le caractère cinétique du processus, pressenti ici et qui sera établi au chapitre 3, expliquent la grande disparité des résultats publiés et dont la revue établie par Rao (Rao 1997) est une démonstration flagrante.

Une deuxième approche, simplificatrice, consiste donc naturellement à étudier un milieu aqueux dilué, dont les caractéristiques de transfert (diffusivité thermique, viscosité principalement) resteront constantes d'un produit à l'autre.

Les données bibliographiques indiquent que l'aluminium forme des complexes avec les acides carboxyliques comme l'acide acétique, l'acide lactique, l'acide citrique (Yokel, 1994 ; Marklund *et al.*, 1989 ; Marklund and Öhman, 1990) et il était logique de rechercher des corrélations entre dissolution et présence de ces molécules chélatantes, dont la présence dans les aliments est par ailleurs certaine.

L'introduction d'une seule molécule à la fois permet de simuler l'aliment par un milieu chimiquement bien défini.

Il a été trouvé à nouveau que la quantité d'aluminium passant en solution à temps donné est plus importante à environ 100°C qu'à température ambiante.

Un léger effet accélérateur de l'agitation a été détecté.

A concentration de chélateur, temps et température identiques, on observe les effets suivants :

- arginine et histidine : très faible solubilisation (moins de 1 mg/L dans les conditions du test)
- autres complexants testés (Acides acétique, ascorbique, butyrique, citrique, lactique, malique, succinique) : solubilisation marquée (entre 10 et 70 mg/L dans les conditions du test)
- acide oxalique : très forte solubilisation (plus de 400 mg/L)

Comme présenté sur la figure 77, ces valeurs ne présentent pas de relation avec le pouvoir complexant de la molécule considérée par rapport à l'ion aluminium.

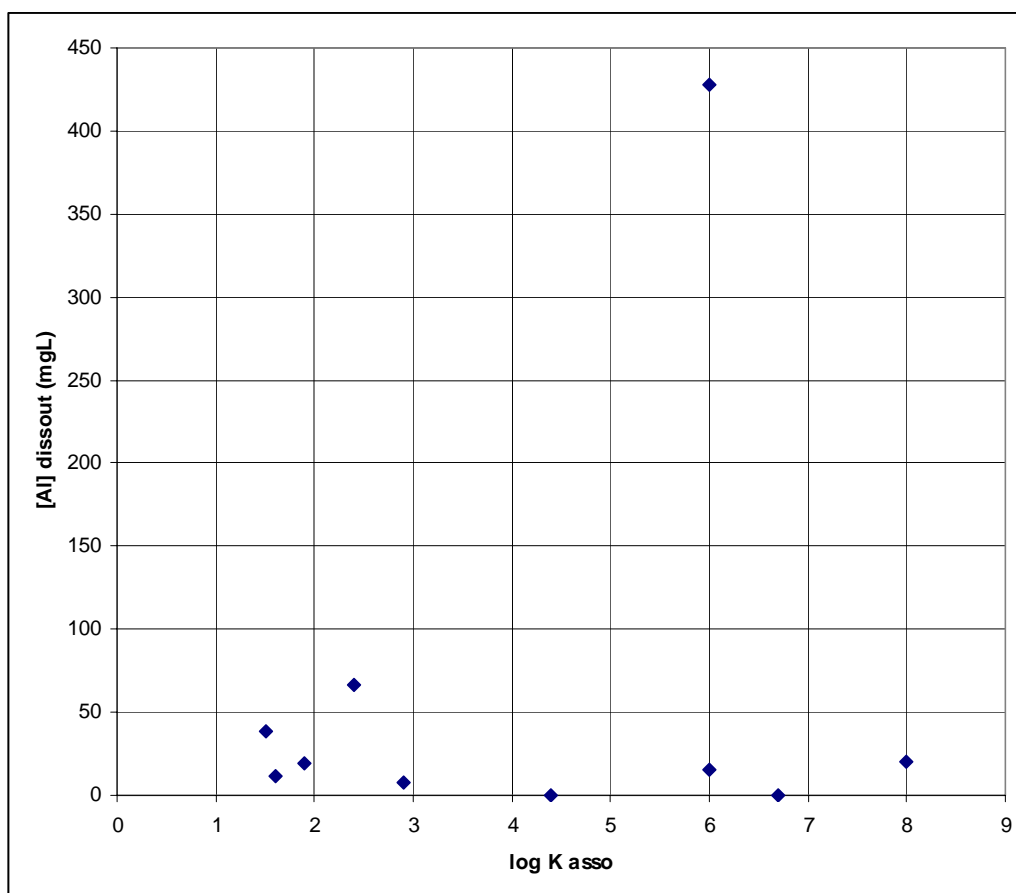


Figure 77 : Aluminium dissout en fonction du logarithme de la constante de première association ($Al^{3+} + L^n \rightleftharpoons AL^{3-n}$) pour les molécules étudiées

Par contre, on trouve une certaine corrélation entre la quantité d'aluminium dissout et le pH de la solution, comme indiqué sur la figure 78 :

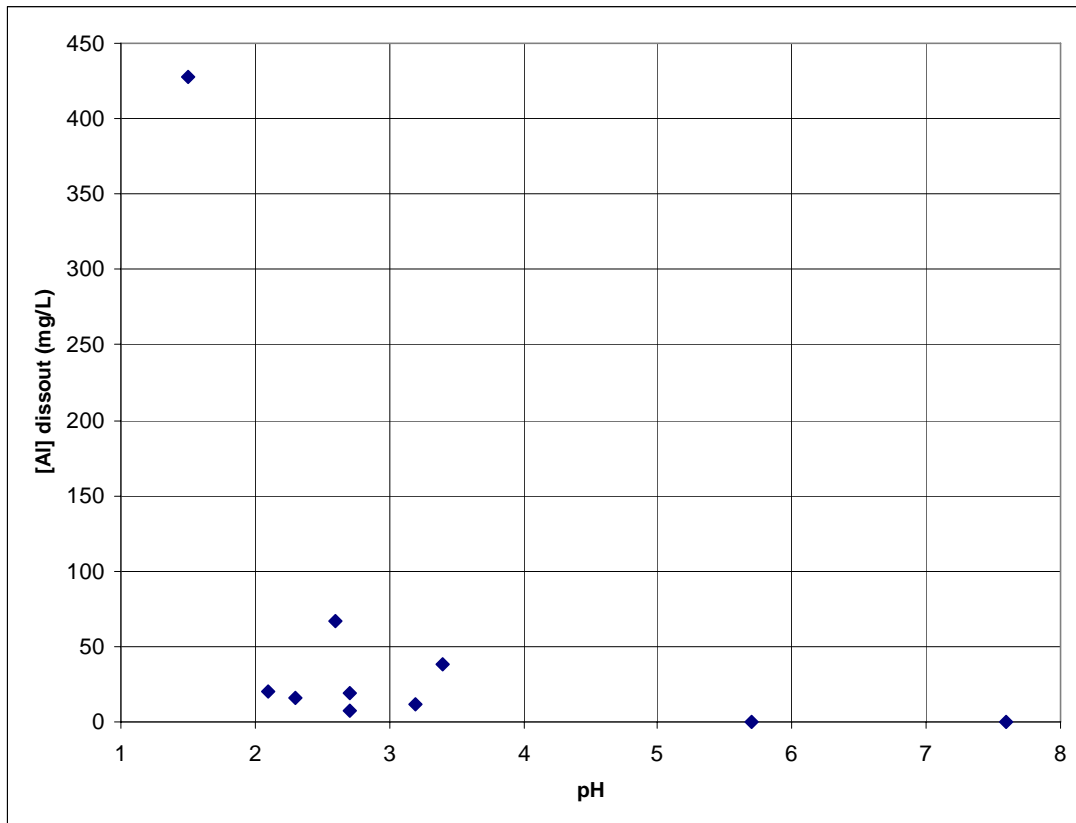


Figure 78 : Aluminium dissout en fonction du pH pour les différentes molécules étudiées

La tendance relevée ci-dessus va à l'encontre d'une interprétation en terme d'équilibre chimique, mais aussi de celle d'une cinétique à vitesse proportionnelle à l'écart à l'équilibre.

Une troisième approche a donc été mise en œuvre, pour déterminer, à l'aide des concepts et des outils du génie chimique, quel phénomène gère la dissolution de l'aluminium dans des milieux aqueux contenant un complexant.

L'acide citrique a été choisi pour cette étude, notamment en raison de la disponibilité des données d'équilibre acido-basique et de complexation avec l'aluminium pour cette molécule. L'échantillon a été découpé dans une feuille d'aluminium pour emballage alimentaire.

La réalisation d'un montage expérimental original, permettant d'effectuer la mise en contact dans des conditions hydrodynamiques bien définies, a tout d'abord permis d'éliminer, dans des conditions habituelles ($50 < Re < 4000$), une limitation par le transfert de matière.

Un modèle thermodynamique a été établi, à partir d'une compilation des données de la littérature et en utilisant le programme Phreeqc pour le calcul de spéciation en milieu aqueux et d'équilibre solide-solution.

La comparaison entre le modèle thermodynamique et les résultats expérimentaux a permis d'affirmer que la dissolution est sous contrôle cinétique dans le domaine étudié.

Il n'a pas été trouvé d'effet de la concentration en complexant, à pH constant.

Il est donc proposé pour la dissolution de l'aluminium dans les milieux alimentaires, en milieu acide et à temps inférieur à une heure, que la dissolution est un phénomène hors équilibre, dont la cinétique est régie par le pH, à travers l'adsorption du proton à la surface de l'(oxy-)hydroxyde formant la couche de passivation. Ce mécanisme est similaire à celui que proposent plusieurs auteurs pour la dissolution de la Gibbsite, un autre hydroxyde d'aluminium.

En milieu basique ou à temps long (5h), on observe non plus une attaque uniforme de la couche passivante, mais une corrosion par piqûre, mise en évidence par microscopie

électronique à balayage. La cinétique de ce mode d'attaque n'a pas été étudiée dans ce travail, car ces conditions ne sont pas celles de la préparation des aliments ; il existe par ailleurs une littérature fournie sur ce phénomène d'importance industrielle.

Il a été découvert à l'occasion de ce travail qu'un prétraitement consistant à faire bouillir de l'eau pendant une durée d'une heure environ dans le récipient considéré permet de diminuer fortement sa capacité à transférer de l'aluminium au milieu alimentaire. Ce phénomène a été attribué à une modification structurale et texturale de la couche de passivation, qui forme un « tapis » d'aiguilles de pseudo-boehmite, mis en évidence par microscopie électronique à balayage et par diffraction des rayons X.

Recommandations

Des recommandations concernant l'utilisation des ustensiles de cuisine en aluminium ont été identifiées :

- 1- Ne pas utiliser l'acide oxalique en grandes quantités dans l'industrie agroalimentaire que ce soit pour des produits à consommer à température ambiante ou précuisinés.
- 2- Diminuer l'utilisation du sel de citrate autant que possible ou l'utiliser en petites quantités.
- 3- Pour les aliments tels que les épinards, éliminer l'eau résiduelle de cuisson car l'aluminium se trouve en grandes quantités dans cette eau alors qu'il est peu présent dans les feuilles.
- 4- Laisser un film d'aliment sur les parois et sur le fond du contenant car l'aluminium diffus mal dans un aliment solide à partir des parois.
- 5- Diminuer autant que possible l'utilisation de canette en aluminium pour la conservation des boissons acides, et ne pas en consommer en grandes quantités.
- 6- Réduire les temps de cuisson car nous avons vu que la durée entraînait une augmentation importante d'aluminium lors des essais avec du jus de citron.
- 7- Faire bouillir de l'eau pendant une durée d'une heure environ avant la première utilisation d'un récipient en aluminium.

CONCLUSION – PERSPECTIVES

Ce travail nous a permis d'identifier d'éventuelles habitudes à risque et de proposer des recommandations concernant l'utilisation des ustensiles de cuisine en aluminium.

Plusieurs facteurs ont été inclus dans les conditions de travail pour pouvoir atteindre le but de cette étude. Ces facteurs sont la température, la concentration, le milieu réactionnel (simple ou aliment, localisation du prélèvement de l'échantillon d'aliment), le temps de cuisson, la nature des molécules chélatrices de l'aluminium, le temps de contact, l'origine du matériau et son éventuel prétraitement.

Un modèle cinétique a été proposé, et il a été montré que le pH du milieu est le paramètre critique pour la dissolution dans les conditions étudiées.

Cette conclusion mériterait d'être généralisée par des expériences en milieu hydrodynamiquement bien caractérisé en présence d'autres complexants, parallèlement à des calculs d'équilibre pour ces complexants, qui nécessiteraient des déterminations expérimentales de leurs constantes d'association avec le proton et l'ion aluminium.

D'autre part, la validité de ce modèle vers les pH moins acides (4-6, le pH de la sauce tomate industrielle étant, par exemple, de 4,3 environ) devrait être étudiée : la solubilité de l'aluminium dans cette zone étant plus faible, il est possible que la cinétique y devienne sensible à l'écart à l'équilibre et donc à la complexation.

Un retour vers les milieux complexes que sont les aliments pourrait ensuite être envisagé, pour y vérifier l'effet des conditions hydrodynamiques et celui du pH, qui devrait alors être réglé par des espèces non complexantes de l'aluminium.

La limite de la zone de dissolution uniforme et de la corrosion par piqûre pourrait aussi être mieux définie, dans les milieux alimentaires.

Des modèles cinétiques quantitatifs pourraient alors être dérivés afin de permettre (enfin) l'unification des données expérimentales publiées et la prévision des conditions de préparations culinaires à risques, c'est-à-dire faisant ingérer aux consommateurs des doses considérées comme excessives par la World Health Organization.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

1. Abreo K, Glass J and Sella M. Aluminum inhibits hemoglobin synthesis but enhances iron uptake in Friend erythroleukemia cells. *Kidney Int.* 1990; **37** : 677-681.
2. Abreo K and Malluche HH. Effect of 1-25-vitamin D and parathyroidectomy on the uptake of aluminium in bone of rats with renal insufficiency. *Am J Nephrol.* 1988; **8** : 426-430.
3. Aikoh H, Nakamura K, Yamato M and Shibahara T. Studies on the amount of aluminum and calcium in urine following aluminum administration with and without amino acids. *Physiol Chem Phys Med NMR.* 2005; **37** : 65-70.
4. Alberti G, Biesuz R, Profumo A and Pesavento M. Determination of the total concentration and speciation of Al(III) in tea infusions. *J Inorg Biochem.* 2003; **97** : 79-88.
5. Alfrey AC. Aluminium intoxication recognition and treatment. In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, Eds. *Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine.* Cortina international, Verona (Raven Press, New York), 1991: 73-84.
6. Alfrey AC. Dialysis encephalopathy syndrome. *Annu Rev Med.* 1978; **29** : 93-98.
7. Alfrey AC, LeGendre GR and Kaehny WD. The dialysis encephalopathy syndrome: Possible aluminium intoxication. *N Engl J Med.* 1976; **294** : 184-188.
8. Al-Kindy SMZ, Suliman FO and Salama SB. A sequential injection method for the determination of aluminum in drinking water using fluorescence enhancement of the aluminum-morin complex in micellar media. *Microchem J.* 2003; **74** : 173-179.
9. Al-Kindy SMZ, Suliman FEO and Pillay AE. Fluorimetric Determination of Aluminium using Sequential Injection Analysis (SIA): State of Our Art and Future Developments. *Instrumentation Science & Technology.* 2006; **34** : 619- 633.
10. Aluminium et alliages (AA), Fiche Générale Relative à la Réglementation Matériaux au Contact des Denrées Alimentaires, décret n°92-631 du 8/07/1992.
11. Alvarez-Hernandez X, Madigosk SR, Stewart B and Glass J. Iron status affects aluminium uptake and transport by caco-2cells. *J Nutr.* 1994; **124** : 1574-1580.
12. Alwitt RS. The Aluminum-Water System In: *Oxides and Oxide Film.* Diggle JW and Vijnh AK eds., New York, Marcel Dekker, Inc. 1976; Vol **4**, Chp 3 : 169-254.
13. Alzheimer A. Über einen eigenartigen schweren Krankheitsprozess der Hirnrinde. *Neurologisches Zentralblatt, Leipzig.* 1906; **25**: 1134.
14. Alzheimer A. Ueber eine eigenartige Erkrankung der Hirnrinde. *Allgemeine Zeitschrift für Psychiatrie und psychisch-gerichtliche Medizin, Berlin.* 1907a; **64**: 146–148.
15. Alzheimer A. Über einen eigenartigen schweren Krankheitsprozess der Hirnrinde. *Zentralblatt für Nervenkrankheiten.* 1907b; **30**: 177-178.
16. Amundsen CE, Hanssen JE, Semb A and Steinnes E. Long-range atmospheric transport of trace elements to southern Norway. *Atmos Environ.* 1992; **A26** : 1309-1324.
17. Anane R, Bonini M and Creppy EE. Transplacental passage of aluminum from pregnant mice to fetus organs after maternal transcutaneous exposure. *Hum Exp Toxicol.* 1997; **16** : 501-504.
18. Anane R, Bonini M, Grafeille JM and Creppy EE. Bioaccumulation of water soluble

- aluminium chloride in the hippocampus after transdermal uptake in mice. *Arch Toxicol.* 1995; **69** : 568-571.
19. Andrey D, Beuggert H, Haldimann M, Imhof D, Khim-Heang S, Matter L, Paul J, Rieder K, Wenk P and Wichser A. *Eléments-traces; Manuel Suisse des denrées alimentaires*, (Traduction française en 2002 par l'OFSP) de l'édition 2000 en langue allemande MSDA. 79 pp.
 20. Aremu DA and Meshitsuka S. Accumulation of aluminum by primary cultured astrocytes from aluminum amino acid complex and its apoptotic effect. *Brain Res.* 2005; **1031** : 284-296.
 21. Aremu DA and Meshitsuka S. Some aspects of astroglial functions and aluminum implications for neurodegeneration. *Brain Res Rev.* 2006; **52** : 193-200.
 22. Arezoo C. The potential role of aluminium in Alzheimer's disease. *Nephrology Dialysis Transplantation.* 2002; **2** : 17-20.
 23. Arruda MAZ, Quintela MJ, Gallego M and Valcarcel M. Direct Analysis of Milk for Aluminium Using electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. 1994; **19** : 1695-1699.
 24. Askar A and Treptow H. *Processing of Tropical and Subtropical Fruit Juices*; In: U.Schobinger (Ed), *Fruit and Vegetable Juices*, Stuttgart, 1987.
 25. Baxter MJ, Burrell JA, Crews HM and Massey RC. Aluminium in infant formulae and tea and leaching during cooking. *Aluminium in food and the environment*, 1989 : 77-87.
 26. Baxter MJ, Burrell JA and Massey RC. The effect of fluoride on the leaching of aluminium saucepans during cooking. *Food Addit Contam.* 1988; **5** : 651-656.
 27. Bentley D, Lifschitz C and Lawson M. *Enteral and Parenteral Nutrition : Pediatric Gastroenterology and Clinical Nutrition*. ReMedica Publishing, London U.K. with permission, 2001, 13P.
 28. Berthon G and Daydé S. Why aluminum phosphate is less toxic than aluminum hydroxide. *J Am Coll Nutr.* 1992; **11** : 340-348.
 29. Bérubé D and Brûlé DG. A field aluminium speciation method to study the aluminium hazard in water. *Fresenius J Anal Chem.* 1999; **363** : 566-570.
 30. Bi SP, Yang Xdi, Zhang FP, Wang XL and Zou GW. Analytical methodologies for aluminium speciation in environmental and biological samples - a review. *Fresenius J Anal Chem.* 2001; **370** : 984-996.
 31. Biego GH, Joyeux M, Hartemann P and Debry G. Daily intake of essential minerals and metallic micropollutants from foods in France. *Sci Total Environ.* 1998; **217** : 27-36.
 32. Birchall JD. The toxicity of aluminium and the effect of silicon on its bioavailability. In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, eds. *Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine*. Cortina international, Verona (Raven Press, New York), 1991 : 53-69.
 33. Bishop NJ, Morley R, Day JP and Lucas A. Aluminum neurotoxicity in preterm infants receiving intravenous-feeding solutions. *N Engl J Med.* 1997; **336** : 1557-15561.
 34. Bloom PR and Erich MS. Effect of solution composition on the rate and mechanism of gibbsite dissolution in acid solutions. *Soil Science Soc Am J.* 1987; **47** : 164-168.

35. Bombi GG, Corain-B, Favarato-M, Giordano-R, Nicolini-M, Perazzolo-M, Tapparo A and Zatta P. Experimental aluminum pathology in rabbits: effects of hydrophilic and lipophilic compounds. *Environmental Health Perspectives*. 1990; **89** : 217-223.
36. Borg H. Trace metals and water chemistry of forest lakes in northern Sweden. *Water Res*. 1987; **21**: 65-72.
37. Borigato EVM and Martinez FE. Iron Nutritional Status Is Improved in Brazilian Preterm Infants Fed Food Cooked in Iron Pots. *J Nutr*. 1998; **128** : 855-859.
38. Bouayad-Amine D. La maladie d'Alzheimer : Relation avec l'aluminium. *Médecine*. 2000; Juin : 3pp.
39. Boudey M, Bureau F, Place C, Neuville D, Drosdowsky M, Arhan P and Bougle D. Effect of small variations of aluminum intake on calcium metabolism in young rats. *J Pediatr Gastroenterol Nutr*. 1997; **24** : 124-127.
40. Boyce BF. Cellular and subcellular localization of aluminium : Aluminium and renal failure. De Broe MC, Couburn JW, eds. Netherlands: Kluwer academic publisher, 1990; **26** : 167-177.
41. Boyce BF, Doherty VR and Mortimer G. Hyperplastic parathyroiditis-a new autoimmune disease? *J Clin Pathol*. 1982; **35** : 812-814.
42. Boyce BF, Mocan MZ, Byars J and Junor BJR. Treatment and histological healing of aluminium-related osteomalacia. *Contr Nephrol*. 1988; **64** : 151- 159.
43. Bradley C and Leung FY. Aluminium Determined in plasma and urine by Atomic Absorption Spectrometry with a Transversely Heated Graphite Atomizer Furnace. *Clin Chem*. 1994; **40** : 431-434.
44. Breuer H. Généralités et chimie minérale. In : Breuer H, ed. Atlas de la chimie. Paris : Librairie Générale Française, 2000 : 15- 125.
45. Buclez B. L'aluminium au contact des aliments et la santé. *Ann Fals Exp Chim*. 1997; **90** : 207-216.
46. Bull KR and Hall JR. Aluminium in the rivers Esk and Duddon, Cumbria and their tributaries. *Environmental pollution (Series B)*, 1986; **12** : 165-193.
47. Burnet FM. Neurobiology of the trace elements. In *Neurotoxicology and neuropharmacology*, ed. Ivor Dreosti and Smith RM. New Jersey, Humana press Clifton, 1983; **2** : 258-265.
48. Caines LA, Watt AW and Wells DE. The uptake and release of some trace metals by aquatic bryophytes in acidified waters in Scotland. *Environ Pollut*. 1985; **B10** : 1-18.
49. Calop J. Les éléments trace dans les poussières atmosphériques recueillies en milieu urbain. Thèse de pharmacie, Grenoble, 1975.
50. Campbell A, Becaria A, Lahiri DK, Sharman K and Bondy SC. Chronic exposure to Al in drinking water increases inflammatory parameters selectively in the brain. *J Neurosci Res*. 2004; **75**: 565–572.
51. Campbell A. The potential role of aluminium in Alzheimer's disease. *Nephrology Dialysis Transplantation*. 2002; **2** : 17-20.

52. Candy JM, Oakley AE, Klinowski J, Carpenter TA, Perry RH, Atack JP, Perry EK, Blessed G, Fairbairn A and Edwardson JA. Aluminosilicates and senile plaque formation in Alzheimer's disease. *Lancet*. 1986; **1** : 354-356.
53. Cannata JB, Fernandez-soto I, Fernandez-Menendez MJ, Fernandez-Martin JL, McGregor SJ, Brock JH and Halls D. Role of iron metabolism in absorption and cellular uptake of aluminium. *Kidney Int*. 1991; **39** : 799-803.
54. Cannata-Andia JB and Fernandez-Martin JL. The clinical impact of aluminium overload in renal failure. *Nephrol Dial Transplant*. 2002; **17** : 9-12.
55. Casati S, Castelnovo C, Campise M and Ponticelli C. Aluminium interference in the treatment of haemodialysis patients with recombinant human erythropoietin. *Nephrol Dial Transplant*. 1990; **5** : 441-443.
56. Cawse PA. A survey of atmospheric trace elements in the U.K. (1972-73). Harwell, United Kingdom Atomic Energy Authority, 1974; Report No. AERE-R 7669: 84 pp.
57. CEE. Proposal for a council directive relating to the protection of dialysis patients by minimising the exposure to aluminium. *Off J Eur Comm*. 1983; **c202** : 5-8.
58. Chappuis P, Pineau A, Guillard O, Arnaud J and Zawislak R. Conseils pratiques concernant le recueil des liquides biologiques pour l'analyse des éléments-trace. *Ann Biol Clin*. 1994; **52** : 103-109.
59. Charlot G. Dosage des principaux éléments : Dosages Colorimétriques des éléments minéraux. Charlot G, ed., 2^{ème} édition, Masson et CIE, Paris, 1961; 139-143.
60. Chester R and Bradshaw GF. Source control on the distribution of particulate trace metals in the North Sea atmosphere. *Mar Pollut Bull*. 1991; **22** : 30-36.
61. Clark AW, Krekoski CA, Parhad IM, Liston D, Julien JP and Hoar DI. Altered expression of genes for amyloid and cytoskeletal proteins in Alzheimer cortex. *Ann Neurol*. 1989; **25** : 331-339.
62. Costantini S and Giordano R. Aluminium determination in complex matrixes In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, eds. Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine. Cortina international, Verona (Raven Press, New York), 1991 : 22-29.
63. Courtijn E, Vandecasteele C, Yu ZQ, Nagels M and Dams R. Determination and speciation of aluminium in acidified surface waters. *Annls Soc r zool Belg*. 1987; **117** : 33-44.
64. Couzy F, Mareschi JP. Implications nutritionnelles des interactions entre les éléments minéraux. *Cahier Nutr. Diet*. 1988 ; **XXII (2)** : 154-162.
65. Crapper DR, Krishnan SS and Dalton AJ. Brain aluminum distribution in Alzheimer's disease and experimental neurofibrillar degeneration. *Science*. 1973; **180** : 511-513.
66. Crapper DR, McLachlan NT, Dalton AJ, Kruck TPA, Bell My, Smith WL, Kalow W and Andrews DF. Intramuscular desferrioxamine in patients with Alzheimer's disease. *Lancet*. 1991; **337** : 1304-1308.
67. Crapper DR, Quittkat S, Krishnan SS, Dalton AJ, De Boni U. Intranuclear aluminium content in Alzheimer's disease, dialysis encephalopathy and experimental aluminium encephalopathy. *Acta Neuropathol (Berl)*. 1980; **50** : 19-24.

68. Crapper McLachlan DR, Lukiw WJ, Wong L, Bergeron C and Bech-Hansen NT. Selective messenger RNA reduction in Alzheimer's disease. *Mol Brain Res.* 1988; **3** : 255-262.
69. Curnonski. *Cuisine et Vins de France*, Larousse, Paris, 1953 ; 1050pp.
70. Dabeka RW and McKenzie AD. Aluminium levels in Canadian infant formulae and estimation of aluminium intakes from formulae by infants 0-3 months old. *Food Addit Contam.* 1990; **7** : 275-282.
71. Dantzman CL and Breland HL. Chemical status of some water sources in south central Florida. *Soil Crop Sci Soc Fla Proc.* 1969; **29** : 18-28.
72. Darbre PD. Aluminium, antiperspirants and breast cancer. *J Inorg Biochem.* 2005; **99**: 1912-1919.
73. Darbre PD. Environmental oestrogens, cosmetics and breast cancer. *Best Pract Res Clin Endocrinol Metab.* 2006; **20** :121-143.
74. DASS (Les Dossiers d'Actualité en Sécurité Sanitaire) : Evaluation des risques sanitaires liés à l'exposition de la population française à l'aluminium - Eaux, aliments, produits de santé, 2000 ; n **11**, 2p.
75. Datta AK, Wedlund PJ and Yokel RA. Investigating aluminium citrate speciation by high performance liquid chromatography. *J Trace Elem Electrolytes Health Dis.* 1990; **4** : 107-114.
76. De Armas G, Miró M, Cladera A, Estela JM and Cerdà V. Time-based multisyringe flow injection system for the spectrofluorimetric determination of aluminium. *Analytica Chimica Acta.* 2002; **455** : 149-157.
77. Del Olmo A, Caramelo C and SanJose S. Fluorescent complex of pyoverdin with aluminium. *J Inorg Biochem.* 2003; **97**: 384-387.
78. Deloncle R, Guillard O, Clanet F, Courtois P and Piriou A. Aluminium transfer as glutamate complex through blood-brain barrier. *Biol Trace Elem Res.* 1990; **25** : 39-45.
79. Deng Z, Coudray C, Gouzoux L, Mazur A, Rayssiguier Y and Pépin D. Effects of acute and chronic co-ingestion of Al with citrate or polyphenolic acids on tissue, retention and distribution of Aluminium in Rats. *Biol Trace Elem Res.* 2000; **76** : 245-256.
80. De Villiers PR. The chemical composition of the water of the Orange River at Vioolsdrif, Cape Province. *Ann Geol Opname Repub S Afr.* 1962; **1** : 197-208.
81. Dietzel M and Böhme G. The dissolution rates of gibbsite in the presence of chloride, nitrate, silica, sulfate and citrate in open and closed systems at 20°C . *Geochimica et Cosmochimica Acta.* 2005; **69** : 1199-1211.
82. Długaszek M, Fiejka MA, Graczyk A, Aleksandrowicz JC and Slowikowska M. Effects of Various Aluminium Compounds Given Orally to Mice on Al Tissue Distribution and Tissue Concentrations of Essential Elements. *Pharma Toxicol.* 2000; **86** : 135-139.
83. Drüeke TB. Intestinal absorption of aluminium in renal failure. *Nephrol Dial Transplant.* 2002; **17** : 13-16.
84. Duce RA, Hoffman GL and Zoller WH. Atmospheric trace metals at remote northern and southern hemisphere sites: pollution or natural? *Science.* 1975; **187** : 59-61.

85. Duggan JM, Dickeson JE, Tynan PF, Houghton A and Flynn JE. Aluminium beverage cans as a dietary source of aluminium. *Med J Aust.* 1992; **156** : 604-605.
86. Dukan P. Dictionnaire de diététique et de nutrition. Editions France Loisirs avec l'autorisation du Cherche midi éditeur, Paris, 1998; 402pp.
87. Dunstan CR, Hills E, Norman AW, Bishop JE, Mayer E, Wong SY, Johnson JR, George CR, Collett P and Kalowski S. The pathogenesis of renal dystrophy : role of vitamin D, aluminium, parathyroid hormone, calcium and phosphorus. *Q J Med.* 1985; **55** : 127-144.
88. EAA (European Aluminium Association). L'aluminium dans l'alimentation et l'emballage. In : L'aluminium et la santé, Bruxelles, EAA, 2001; Février : 1 PP.
89. Edwards JD. The story of aluminium. In : Edwards JD, Frary FC and Jeffries Z, eds. *The Aluminium Industry : Aluminium and its production.* New York : McGraw-Hill book company, 1930 : 1-15.
90. Edwardson JA and Candy JM. Aluminium and the pathogenesis of senile plaques : studies in Alzheimer's disease and chronic renal failure. *J Environ Geochem & Health.* 1990; **12** : 94-96.
91. Edwardson JA, Ferrier IN, McArthur FK, McKeith IG, McLaughlin I, Morris CM, Mountfort SA, Oakley AE, Taylor GA, Ward MK and Candy JM. Alzheimer's Disease and the Aluminium Hypothesis. In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, eds. *Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine.* Cortina international, Verona (Raven Press, New York), 1991: 85-96.
92. Edwardson JA, Klinowski J, Oakley A, Perry R and Candy J. Aluminosilicates and the ageing brain: implications for pathogenesis of Alzheimer's disease. *Ciba Found Symp.* 1986; **121** : 160-179.
93. Eisenreich SJ. Atmospheric input of trace metals to Lake Michigan. *Water Air Soil Pollut.* 1980; **13** : 287-301.
94. Ellen G, Egmond E, Van Loon JW, Sahertian ET and Tolsma K. Dietary intakes of some essential and non-essential trace elements, nitrate, nitrite and N-nitrosamines by Dutch adults estimated in a 24-hour duplicate portion study. *Food Addit Contam.* 1990; **7** : 207-221.
95. Ellis HA, McCarthy JH and Herrington J. Bone aluminium in haemodialysed patients and in rats injected with aluminium chloride : Relationship to impaired bone mineralization. *J Clin Pathol.* 1979; **32** : 832-844.
96. Evans EH. Electrothermal atomization. In : Ebdon L, Evans EH, Fisher AS, Hill SJ, eds. *An introduction analytical atomic spectrometry.* Chichester : John Wiley&Sons Ltd, 1997; 51-71.
97. Exley C. A Biogeochemical cycle for aluminium? *J Inorg Biochem.* 2003; **97** : 1-7.
98. Exley C and Esiri MM. Severe cerebral congophilic angiopathy coincident with increased brain aluminium in a resident of Camelford, Cornwall, UK. *J Neurol Neurosurg Psychiatry.* 2006; **77**: 877-879.
99. Exley C, Ahmed U, Polwart A and Bloor RN. Elevated urinary aluminium in current and past users of illicit heroin. *Addict Biol.* 2007a; **12**: 197-199.
100. Exley C, Charles LM, Barr L, Martin C, Polwart A and Darbre PD. Aluminium in

- human breast tissue. *J Inorg Biochem.* 2007b; **101**: 1344-1346.
101. Exley C. The aluminium-amyloid cascade hypothesis and Alzheimer's disease. *Subcell Biochem.* 2005; **38** : 225-234
 102. Faure Elisabeth. La maladie de Parkinson. Septembre 2000, Dernière mise à jour : Septembre 2001, [<http://www.caducee.net/DossierSpecialises/neurologie>]
 103. Fernandez-Lorenzo JR, Cocho JA and Rey-Goldar ML. Aluminium contents of human milk, and infant formulas. *J Pediatr Gastroenterol Nutr.* 1999; **28** : 270-275.
 104. Fernandez-Menendez MJ, Olaizola IR, Diaz-Lopez JB, Fernandez-Soto I, Roza M and Cannata JB. A double risk of aluminium hydroxide : increased aluminium uptake and reduced iron absorption. *Trace elem Med.* 1991; **8** : 167-171.
 105. Filipek LH, D Nordstrom K and Ficklin WH. Interaction of acid mine drainage with waters and sediments of West Squaw Creek in the West Shasta Mining District, California. *Environ Sci Technol.* 1987; **21** : 388-396.
 106. Fimreite N, Hansen OQ and Pettersen HC. Aluminium concentrations in selected foods prepared in aluminium cookware, and its Implications for human health. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1997; **58** : 1-7.
 107. Flesch F, Target A, Kopferschmitt C, Ihadadene N and Latrech B. Evolution of the monitoring of the air quality and taking into account of the health stakes, *Annales de Toxicologie Analytique.* 2001; vol. **XIII** : 169-173.
 108. Frank CW and Dreher GB. Air pollution In: Flame emission and atomic absorption spectrometry, eds. Dean JA, Rains TC. New York, Marcel Dekker, INC., 1975; **3** : 577-600.
 109. Freemont AJ. Cellular and subcellular localization of aluminium, *Histochemistry : Aluminium and renal failure.* De Broe MC, Couburn JW, eds. Netherlands: Kluwer academic publisher, 1990; **26** : 155-166.
 110. Friel JK, Mercer C, Andrews WL, Simmons BR, Jackson SE and Longerich HP. Laboratory gloves as a source of trace element contamination. *Biol Trace Elem Res.* 1996; **54** : 135-142.
 111. Froment DH, Molitoris BA and Buddington B. Site and mechanism of enhanced gastrointestinal absorption of aluminum by citrate. *Kidney Int.* 1989a; **36** : 978-984.
 112. Froment DH, Buddington B, Miller NL and Alfrey AC. Effect of solubility on the gastrointestinal absorption of aluminum from various aluminum compounds in the rat. *J Lab Clin Med.* 1989b; **114** : 237.
 113. Galle P. La toxicité de l'aluminium. *La recherche.* 1986; **17** : 766-776.
 114. Galle P. *Actualités néphrologiques de l'hôpital Necker.* Paris : Flammarion. 1982; 77-89.
 115. Galle P, Chatel M, Berry JP and Menault F. Progressive myoclonic encephalopathy in dialysis patients. Presence of high concentrations of aluminium in the lysosomes of the cerebrals cells. *Nouv Presse Med.* 1979; **8** : 4091-4094.
 116. Galle P and Giudicelli CP. Electron microprobe ultrastructural localization of aluminium in hepatocytes. *Nouv Presse Med.* 1982; **11** : 1123-1125.

117. Ganor J, Mogollon JL and Lasaga AC. Kinetics of gibbsite dissolution under low ionic strength conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1999; **63** : 1635-1651.
118. Gardner DE and Walker BJR. Toxicological risks of selected flame-retardant chemicals. Washington, D. C., National academy press, 2000; 99-131.
119. Garrels RM, Mackenzie FT and Hunt C. *Chemical Cycles and the Global Environment, Assessing Human Influences*, W. Kaufmann, Inc., Los Altos, Calif. 1975 ; 3rd ed, 1-206.
120. Garrison Sposito. *The environmental Chemistry of Aluminium*. Lewis Publishers, CRC Press, Inc. Boca Raton, New York, London, Tokyo. 1996; 2nd ed. 464pp.
121. Garruto RM, Yanagihara R and Gajdusek DC. Models of environmentally induced neurological disease: epidemiology and etiology of amyotrophic lateral sclerosis and parkinsonism-dementia in the Western Pacific. *Environ Geochem Health*. 1990; **12** : 137-15.
122. Garruto RM, Fukatsu R, Yanagihara R, Gajdusek DC, Hook G and Fiori CE. Imaging of calcium and aluminium in neurofibrillary tangle-bearing neurons in parkinsonism-dementia of Guam. *Proc Natl Acad Sci. USA, Neurobiology*. 1984; **81** : 1875-1879.
123. Gauthier E, Fortier I, Courchesne F, Pepin P, Mortimer J and Gauvreau D. Aluminum forms in drinking water and risk of Alzheimer's disease. *Environ Res*. 2000; **84** : 234-246.
124. Gilbert-Barness E, Barness LA, Wolff J and Harding C. Aluminum Toxicity. *Arch Pediatr Adolesc Med*, 1998; **152** : 511-512.
125. Glynn AW, Sparén A, Danielsson LG, Sundström B and Jorhem L. Concentration-dependent absorption of aluminum in rats exposed to labile aluminum in drinking water. *J Toxicol Environ Health A*. 1999; **56** : 501-512.
126. Glynn AW, Sparén A, Danielsson LG, Sundström B and Jorhem L. The influence of complexing agents on the solubility and absorption of aluminium in rats exposed to aluminium in water. *Food Addit Contam*. 2001; **18** : 515-523.
127. Goenaga X and Williams DJA. Determination of aluminium speciation in acid waters. In: Edwards RW, Gee AS, and Stoner JH, eds. *Acid waters in Wales*. Dordrecht, Boston, London, Kluwer Academic Publishers, 1990; pp 189-201.
128. Golub MS and Domingo JL. Fetal aluminum accumulation. *Teratology*. 1998; **58** : 225-226.
129. Gonzalez M, Velten M and Cantineau A. Evaluation de l'exposition aux solvants dans une étude épidémiologique portant sur 249 salariés. Les 25^{èmes} Journées Nationales de Médecine du Travail à Strasbourg du 23 au 26 juin 1998, p.83
130. Gorsky JE, Dietz AA and Spencer H. Metabolic balance of aluminum studied in six men. *Clin Chem*. 1979; **25** : 1739.
131. Gourier-Fréry C, Tricard D, Castot A, Fréry N, Galloti S, Masset D, Ratignier C and Carmes J. Risques sanitaires liés à l'aluminium en France. Afssa, InVS, et Afssaps, 2003; p18.
132. Gramiccioni L, Ingrao G, Milana MR, Santaroni P and Tomassi G. Aluminium levels in Italian diets and in selected foods from aluminium utensils. *Food Addit Contam*. 1996; **13** : 767-774.

133. Gräske A, Thuvander A, Johannisson A, Gadhasson I, Schütz A, Festin R and Glynn AW. Influence of aluminium on the immune system – an experimental study on volunteers. *BioMetals*. 2000; **13** : 123-133
134. Graves AB, Amy N and Bornstein L. The association between aluminium- containing products and Alzheimer's disease. *J Clin Epidemiol*. 1990; **43** : 35-44.
135. Greger JL and Baier MJ. Excretion and retention of low or moderate levels of aluminum by human subjects. *Food Chem Toxicol*. 1983; **21** : 473.
136. Greger JL, Goetz W and Sullivan D. Aluminium levels in food cooked and stored in aluminium pans, trays and foil. *J food protect*. 1985; **48** : 772-777.
137. Greger JL. Aluminium content of the American diet. *Food Technol*. 1985; **9** : 73-80.
138. Gregor JE and Powell HKJ. Aluminum (III)–citrate complexes: A potentiationmetric and 13 CN.M.R. study. *Aust J Chem*. 1986; **39** : 1851-1864.
139. Grinberg I. *l'aluminium un si léger métal*. Paris, Gallimard, 2003; 128 p.
140. Grosso S, Douthat W, Garay G, Arteaga J, Boccardo G, Martin JLF, Canteros A, Andia JC and Massari P. Time course and functional correlates of post-transplant aluminium elimination. *Nephrol Dial Transplant*. 1998; **13** : 98-102.
141. Gruszow S. *L'aluminium et la maladie d'Alzheimer*. *La Recherche*. 1997 ; **304** : 36-39.
142. Gupta VB, Anitha S, Hegde ML, Zecca L, Garruto RM, Ravid R, Shankar SK, Stein R, Shanmugavelu P and Rao Jagannatha KS. Aluminium in Alzheimer's disease: are we still at a crossroad? *Cell Mol Life Sci*. 2005; **62** : 143–158.
143. Harasick RF. Trunk line condition assessment programme, Proceeding of the American Water Works Association, Annual Conference, AWWA, Denver, Colorado, USA. 1995.
144. Hartmut HM. Aluminium and bone disease in chronic renal failure. *Nephrol Dial Transplant*. 2002; **17** : 21-24.
145. Häsänen E, Lipponen M, Minkkinen P, Kattainen R, Markkanen K and Brjukhanov P. Elemental concentrations of aerosol samples from the Baltic Sea area. *Chemosphere*. 1990; **21** : 339-347.
146. Havas M and Jaworski JF. *Aluminium in the Canadian Environment*, National Research Council of Canada, Ottawa, Canada. 1986.
147. Hem JD. Graphical methods for studies of aqueous aluminum hydroxide, fluoride, and sulfate complexes. *Geol Surv Water-Supply paper*. 1967; **1827-B** : B1-B33.
148. Hewitt CD, Wills MR and Savory J. Aluminium determination in biological samples: in *Aluminium and renal failure: Developments in nephrology*. De Broe ME and Coburn JW, eds. Kluwer academic publishers, Netherlands, 1990; **26** : 57-73.
149. Hiemstra T, De Wit JCM and Van Riemsdijk WH. Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides: A new approach : II. Application to various important (hydr)oxides. *Journal of Colloid and Interface Science*. 1989; **133** : 105-117.
150. Hitachi. Instruction manual, model Z-8200 series polarized Zeeman atomic absorption

- spectrophotometer. Hitachi, Ltd. Japan, 1991.
151. Hoffman GL, Duce RA and Zoller WH. Vanadium, copper, and : aluminum in the lower atmosphere between California and Hawaii. *Environmental Science and Technology*. 1969; **3** : 1207-1210.
 152. Holinger HC. Aluminium in antacids shown to accumulate in brain and bone tissue. *Gastroenterol Obs*. 1986.
 153. Hue NV, Craddock GR and Adams F. Effect of organic acids on aluminium toxicity in subsoils. *Soil Sci Soc Am J*. 1986; **50** : 28-34.
 154. Idriss KA, Hashem EY, Abdel-Aziz MS and M Ahmed H. Direct spectrophotometric determination of aluminium oxide in Portland cement and cement clinker. An insight into the solution equilibria and analytical aspects of the aluminium-quinizarin system. *Analyst*. 2000; **125** : 221-225.
 155. IAI (The International Aluminium Institute). *Aluminium World. History*. IAI, London, 2000, 1-4.
 156. Intexa. Ind (Intexalu Industries). *La consommation mondiale d'aluminium par secteur d'utilisation*. Puget sur argens : Intexa. Ind. 1997.
 157. Jackson GE. Studies on the chelation of aluminium for biological application. Part 1. Citric acid. *S Afr J Chem*, 1982; **35** : 89-92.
 158. Jackson GE and Cosgrove A. Studies on the chelation of aluminium for biological application. Part 2. Oxalic, malonic, and succinic acids. *S Afr J Chern*. 1982; **35** : 93-95.
 159. Jansson ET. Aluminum exposure and Alzheimer's disease. *Journal of Alzheimer's Disease*. 2001; **3** : 541-549.
 160. Jeffery EH, Abreo K, Burgess E, Cannata J and Greger JL. Systemic aluminum toxicity: effects on bone, hematopoietic tissue, and kidney. *J Toxicol Environ Health*. 1996; **48** : 649-665.
 161. Jolivet Jean-Pierre. *De la solution à l'oxyde*, Savoirs Actuels, Paris, CNRS Editions, 1994, 269-308.
 162. Jones BF, Kennedy VC and Zellweger GW. Comparison of observed and calculated concentrations of dissolved Al and Fe in stream water. *Water Resour Res*. 1974; **10** : 791-793.
 163. Jones KC and Bennett BG. Exposure commitment assessments of environmental pollutants. London, University of London, King's College, Monitoring and Assessment Research Centre, 1985; 33 pp (MARC Technical Report 33).
 164. Jorhem L and Haegglund G. Aluminium in foodstuffs and diets in Sweden. *Z Lebensm.unters Forsch*. 1992; **194** : 38-42.
 165. Jouhanneau P, Raisbeck GM, Yiou F, Lacour B, Banide H and Drûeke TB. Gastrointestinal absorption, tissue retention, and urinary excretion of dietary aluminium in rats determined by using ²⁶Al. *Clin Chem*. 1997; **43** : 1023-1028.
 166. Kaehny WD, Hegg AP and Alfrey AC. Gastrointestinal absorption of aluminium from aluminium-containing antacids. *N Engl J Med*. 1977; **296** : 1389-1390.
 167. Kaiser L, Schwartz KA, Burnatowska-Hledin MA and Mayor GH. Microcytic anemia

- secondary to intraperitoneal aluminum in normal and uremic rats. *Kidney Int.* 1984; **26** : 269-274.
168. Karbouj R. Aluminium leaching using chelating agents as compositions of food. *Food Chem Toxicol.* 2007; **45** : 1688-1693.
169. Karilik SJ, Eichhorn GL, Lewis PN and Crapper DR. Interaction of Aluminium Species with Deoxyribonucleic Acid. *Biochemistry.* 1980; **19** : 5991- 5998.
170. Kaur A and Gill KD. Disruption of neuronal calcium homeostasis after chronic aluminium toxicity in rats. *Basic Clin pharmacol Toxicol.* 2005; **96** : 118-122.
171. Kersten M, Dicke M, Kriews M, Naumann K, Schmidt D, Schulz M, Schwikowski M and Steiger M. Distribution and fate of heavy metals in the North Sea. Pollution of the North Sea: An assessment In: Salomons W, ed. Berlin, Heidelberg, New York, Springer Verlag, 1988 ; 300-347.
172. Kiss T, Sovago I and Martin RB. Complexes of 3,4-dihydroxyphenyl derivatives. 9. Al³⁺ binding to catecholamines and tiron. *Am Chem Soc.* 1989; **111** : 3611-3614.
173. Klein GL. Aluminium Toxicity and its control in patients receiving total parenteral nutrition. *Newsline.* 2003; vol. **8**, No. 2, 2p.
174. Klein GL, Alfrey AC, Shike M and Sherrard DJ. Parenteral drug products containing aluminum as an ingredient or a contaminant: response to FDA notice of intent. ASCN/ASPEN Working Group on Standards for Aluminum Content of Parenteral Nutrition Solutions. *Am J Clin Nutr.* 1991 ; **53** : 399-402.
175. Klein GL. Aluminum in parenteral solutions revisited--again. *Am J Clin Nutr.* 1995; **6** : 449-456.
176. Klein GL, Ott SM and Alfrey AC. Aluminum as a factor in the bone disease of long term parenteral nutrition. *Trans Assoc Am Physicians.* 1982; **45** : 115.
177. Klein GL. Nutritional aspects of aluminium toxicity. *Nutr Res Rev.* 1990; **3** : 117-141.
178. Knutti R and Zimmerli B. Investigation of the daily portions of Swiss food establishments: III. Lead, cadmium, mercury, nickel and aluminium. *Mitt Geb Lebensm Hyg.* 1985; **76**: 206-232.
179. Konagaya M, Kato T, Sakai, Kuru S, Matsuoka Y, Konagaya Y, Hashizume Y and Tabira T. A clinical and pathological study of a Japanese case of Amyotrophic Lateral Sclerosis/Parkinsonism-Dementia Complex with family history. *J Neurol.* 2003; **250**: 164-170.
180. Konishi Y, Yagyu K, Kinebuchi H, Saito N, Yamaguchi T and Ohtsuki Y. Chronic effect of aluminium ingestion on Bone in calcium –deficient Rats. *Pharmacol Toxicol.* 1996; **78** : 429-434.
181. Kosagi S, Jagannatha R, Bachoti Sridhara R, Daesety V and Kanteti VSP. Alteration of superhelical state of DNA by Aluminium(Al). *Biochim Biophys Acta.* 1993; **1772** : 17-20.
182. Kovalchik MT, Kaehny WD and Kegg A. Aluminum kinetics during hemodialysis. *J Lab and Clin Med.* 1978; **92**: 712.
183. Krishnan SS, McLachlan DR, Krishnan B, Fenton SS and Harrison JE. Aluminum toxicity to the brain. *Sci Total Environ.* 1988; **71**: 59-64.

184. Lantzy RJ and MacKenzie FT. Atmospheric trace metals: global cycles and assessment of man's impact. *Geochim Cosmochim Acta*. 1979; **43**: 511-525.
185. Lanthony J. L'Aluminium et les alliages légers. Paris : Presses Universitaires de France, 1960 ; 113p.
186. LaPresle J, Duckett S, Galle P and Cartier L. Documents cliniques, anatomiques et biophysiques dans une encéphalopathie avec présence de dépôts d'aluminium. *Biol*. 1975; **2**: 282.
187. L'Écuyer L. Intoxication. Québec. Institut de vie parfaite. 2002; 6 P.
188. Lee RE and Von Lehmden DJ. Trace metal pollution in the environment. *J Air Pollut Control Assoc*. 1973; **23** : 853-857.
189. Lee YH. Aluminium speciation in different water types. *Ecol Bull*. 1985; **37**: 109-119.
190. Leharne S, Charlesworth D and Chowdhry B. A survey of metal levels in street dusts in an inner London neighbourhood. *Environ Int*. 1992; **18** : 263-270.
191. Lewis CW and Macias ES. Composition of size-fractionated aerosol in Charleston, West Virginia. *Atmos Environ*. 1980; **14**: 185-194.
192. Li XP, Yang YJ, Hu H and Wang QN. Effect of aluminum trichloride on dissociated Ca²⁺ in Hippocampus neuron cell as well as learning and memory. *Zhonghua Lao Dong Wei Sheng Zhi Ye Bing Za Zhi*. 2006; **24** : 161-163.
193. Liang L, D'Haese PC, Lambert LV and De Broe ME. Direct Calibration for Determining Aluminum in Bone and Soft Tissues by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Clin Chem*. 1991; **37** : 461-466.
194. Liao CM and Wei RP. Galvanic coupling of model alloys to aluminium - a foundation for understanding particle-induced pitting in aluminium alloys. *Electrochimica Acta*. 1999; **45** : 881-888.
195. Lione A. Aluminum toxicology and the aluminum-containing medications. *Pharm Ther*. 1985; **29** : 255-285.
196. López FF, Cabrera C, Lorenzo ML and López MC. Aluminium content of drinking waters, fruit juices and soft drinks: contribution to dietary intake. *The Science of the total Environment*. 2002; **292** : 205-213.
197. Lu Z-Y, Gong H and Amemiya T. Aluminum Chloride Induces Retinal Changes in the Rat. *Toxicological Sciences*. 2002; **66** : 253-260.
198. Lukiw WJ, Krishnan B, Wong L, Kruck TP, Bergeron C and Crapper McLachlan DR. Nuclear compartmentalization of aluminum in Alzheimer's disease (AD). *Neurobiol. Aging*. 1992; **13** : 115-121.
199. Lukiw WJ, Kruck TP and McLachlan DR. Alterations in human linker histone-DNA binding in the presence of aluminum salts in vitro and in Alzheimer's disease. *Neurotoxicology*. 1987; **8** : 291-301.
200. L'vov BV. *Spectrochim. Acta.*, 39B, 159-166(1984). "Investigation of atomic absorption spectra by complete vaporization of the sample in a graphite cuvette". This is a translation from *Inzh. Fiz. Zh.* No. 2, 44 (1959).
201. Madigosky SR, Alvarez-Hernandez X and Glass J. Concentrations of aluminum in gut

- tissue of crayfish (*Procambarus clarkii*), purged in sodium chloride. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1992; **49** : 626-632.
202. Mahieu ST, Navoni J, Millen N, del Carmen Contini M, Gonzalez M and Elías MM. Effects of aluminum on phosphate metabolism in rats: a possible interaction with vitamin D3 renal production. *Arch Toxicol.* 2004; **78** : 609-616.
 203. Marklund E and Öhman LO. Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium (III) in aqueous solution. 24. A potentiometric and ²⁷Al NMR study of polynuclear aluminium (III) hydroxo complexes with lactic acid. *Acta Chem. Scand.* 1990; **44** : 228-234.
 204. Marklund E, Sjöberg S and Öhman LO. Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium(III) in aqueous solution. 14. Speciation and equilibria in the aluminium (III)-lactic acid-OH- system. *Acta Chem Scand A.* 1986; **40** : 367-373.
 205. Marklund E Öhman LO and Sjöberg S. Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium(III) in aqueous solution. 20. Composition and stability of aluminium complexes with propionic acid and acetic acid. *Acta Chem Scand.* 1989; **43** : 641-646.
 206. Martell AE and Smith RM, eds. *Critical Stability Constants*, vol. **1**, Amino Acids. New York : Plenum Press. 1974.
 207. Martell AE and Smith RM, eds. *Critical Stability Constants*, vol. **2**, Amines. New York : Plenum Press. 1975.
 208. Martell AE and Smith RM, eds. *Critical Stability Constants*, vol. **4**, Inorganic Complexes. New York : Plenum Press. 1976.
 209. Martell AE and Smith RM, eds. *Critical Stability Constants*, vol. **3**, Other Organic Ligands. New York : Plenum Press. 1977.
 210. Martell AE and Smith RM, eds. *Critical Stability Constants*, vol. **5**, First Supplement. New York : Plenum Press. 1982.
 211. Martell AE, Motekaitis RJ and Smith RM. Aluminium complexes of hydroxyaliphatic and hydroxyaromatic ligands in aqueous system-some problems and solution. *Polyhedron.* 1990; **9** : 171-187.
 212. Martin RB. Aluminum : A neurotoxic product of acid rain. *Acc Chem Res.* 1994; **27** : 204-210.
 213. Martin RB. Chemistry of aluminium : Aluminium and renal failure. De Broe MC, Couburn JW, eds. Netherlands: Kluwer academic publisher, 1990; **26** : 7-26.
 214. Martin RB. The chemistry of Aluminium as Related to Biology and Medicine. *Clin Chem.* 1986; **32** : 1797-1806.
 215. Martin RB. Aluminium in biological systems. In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, eds. *Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine.* Cortina international, Verona (Raven Press, New York), 1991: 3-20.
 216. Martin RB. Aluminium speciation in biology. In Whelan DJ, ed. *Aluminium in biology and medicine.* London : Wiley Ciba Foundation Symposium, 1992; **169** : 5-18.
 217. Martyn CN, Osmond C, Edwardson JA, Barker DJP, Harris EC and Lacey RF. Geographical relation between Alzheimer's disease and Aluminium in drinking water. *The Lancet.* 1989 ; **14** : 59-62.

218. Martyn CN. The epidemiology of Alzheimer's disease in relation to aluminium : Aluminium in Biology and Medicine. Ciba Foundation Symposium, 1992; **169** : p.69.
219. MASC. L'Aluminium dans l'eau potable et ses effets sur la santé humaine : Votre Santé et Vous, le 31 octobre 1997 (révision du 13 septembre 1995), (MASC) Ministre des Approvisionnements et Services Canada, Ottawa, 5p.
220. Mayor GH, Keiser JA, Makdani D and Ku PK. Aluminum absorption and distribution: Effect of parathyroid hormone. *Science*. 1977; **197**: 1187-1189.
221. Mayor GH, Sprague SM and Hourani MR. Parathyroid hormone-mediated aluminum deposition and egress in the rat. *Kidney Int*. 1980; **17** : 40.
222. McLaughlin IG, Kazantzis G, King E, Teare, D, Porter RJ and Owen R. Pulmonary fibrosis and encephalopathy associated with the inhalation of aluminium dust. *Brit J Int Med*. 1962; **19** : 253-263.
223. Medappa N. Risk of Aluminium Toxicity in The Indian Context, *ICMR Bulletin*. 1999; **29**, 14p.
224. Meiri H, Shimoni Y. Effects of aluminium on electrical and mechanical properties of frog atrial muscle. *Br J Pharmacol*. 1991; **102**: 483-491.
225. Mersch J, Guérold F, Rousselle P and Pihan JC. Transplanted aquatic mosses for monitoring trace metal mobilization in acidified streams of the Vosges Mountains, France. *Bull Environ Contam Toxicol*. 1993; **51**: 255-259.
226. Michel P, Commenges D, Dartigues JF et al. Study of the relationship between aluminium concentration in drinking water and risk of Alzheimer's disease. In : Iqbal K, McLachlan DRC, Winblad B et al., eds. *Alzheimer's disease : Basic mechanisms, diagnosis and therapeutics*. New York, NY: Willey, 1991; 387-391.
227. Milne FJ, Sharf B, Bell P and Meyers AM. The effect of low aluminium water and desferrioxamine on the outcome of dialysis encephalopathy. *Clin Nephrol*. 1983 ; **20** : 202-207.
228. Milliner DS, Nebeker HG, Ott SM, Andress DL, Sherrard DJ, Alfrey AC, Slatopolsky EA and Coburn JW. Use of the deferoxamine infusion test in the diagnosis of aluminum-related osteodystrophy. *Ann Intern Med*. 1984; **101** : 775-780.
229. Ministry of Agriculture, Fisheries and Food : Survey of aluminium, antimony, chromium, cobalt, indium, nickel, thallium and tin in food, London, HMSO. 1985.
230. Molitoris BA, Froment DH and Mackenzie TA. Citrate: A major factor in the toxicity of orally administered aluminum compounds. *Kidney Int*. 1989; **36** : 949.
231. Moody GH, Southam JC, Buchan SA and Farmer JG. Aluminium leaching and fluoride. *British Dental Journal*. 1990; **169** : 47-50.
232. Morin G. Présentation de la maladie de Parkinson, *Les Fermiers Généreux*. 2003 ; novembre : 1-4.
233. Motekaitis RJ and Martell AE. Complexes of aluminium (III) with hydroxy carboxylic acids. *Inorg Chem*. 1984; **23** :18-23.
234. Moyers JL, Ranweiler LE, Hopf SB and Korte NE. Evaluation of particulate trace species in southwest desert atmosphere. *Environmental Science and Technology*. 1977; **11**: 789-795.

235. Muma NA, Troncoso JC and Hoffman P. Aluminum neurotoxicity: altered expression of cytoskeletal genes. *Mol Brain Res.* 1988; **3** : 115-122.
236. Nagy E and Jobst K. Aluminium Dissolved from kitchen Utensils. *Bull Environ Contam Toxicol.* 1994 ; **52** : 396-399.
237. Nebeker HG, Milliner DS and Ott SM. Aluminium-related osteomalacia : clinic response to deferoxamine. *Kidney Int.* 1984 ; **25** : 173.
238. Neri LC and Hewitt D. Aluminium, Alzheimer's disease and drinking water. *Lancet.* 1991; **338**: 390.
239. NFA. The 1992 Australian market basket survey-A total diet survey of pesticides and contaminants. Canberra, Australian National Food Authority, 1993: 96 pp.
240. Nolan CR, Degoes JJ and Alfrey AC. Aluminum and lead absorption from dietary sources in women ingesting calcium citrate. *South Med J.* 1994; **87** : 894.
241. Öhman LO. Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminum(III) in aqueous solution. 17 Stable and metastable complexes in the system $H^+ - Al^{3+}$ -citric acid. *Inorg Chem.* 1988; **27** : 2565-2570.
242. Öhman LO and Sjberg S. Equilibrium and structural studies of silicon (IV) and aluminium(III) in aqueous solution. Part 9. A potentiometric study of mono- and polynuclear aluminium (III) citrates. *J Chem Soc Dalton Trans.* 1983; 2513-2517.
243. Öhman LO and Martin RB. Citrate as the main small molecule binding Al^{3+} in Serum. *Clin Chem.* 1994; **40** : 598-601.
244. Ott SM, Maloney NA, Coburn JW, Alfrey AC and Sherrard DJ. The prevalence of bone aluminum deposition in renal osteodystrophy and its relation to the response to calcitriol therapy. *N Engl J Med.* 1982; **307** : 709-713.
245. Ottley CJ and Harrison RM. Atmospheric dry deposition flux of metallic species to the North Sea. *Atmos Environ.* 1993; **27A** : 685-695.
246. Oyanagi K, Kawakami E, Kikuchi-Horie K, Ohara K, Ogata K, Takahama S, Wada M, Kihira T and Yasui M. Magnesium deficiency over generations in rats with special references to the pathogenesis of the Parkinsonism-dementia complex and amyotrophic lateral sclerosis of Guam. *Neuropathology.* 2006; **26**: 115-128.
247. Parkhurst DL and Appelo CAJ, 1999. User's guide to PHREEQC (version 2) – a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations: U.S. Geological Survey Water-Resources Investigations Report 99 – 4259, 312p.
248. Parkinson IS, Feest TG, Ward MK, Fawcett RWP and Kerr DNS. Fracturing dialysis osteodystrophy and dialysis encephalopathy-An epidemiological survey. *Lancet.* 1979; **1**: 406-409.
249. Pennington JAT. Aluminium content of foods and diets. *Food Addit Contam.* 1987; **5** : 161-232.
250. Pennington JAT and Schoen SA. Estimates of dietary exposure to aluminium. *Food Addit Contam.* 1995; **12**(1): 119-128.
251. Perl DP and Brody AR. Alzheimer's disease : x-ray spectrometric evidence of aluminium accumulation in neurofibrillary tangle-bearing neurons. *Science.* 1980; **208** :

297-299.

252. Perl DP, Gajdusek DC, Garruto RM, Yanagihara RT and Gibbs JC. Intraneuronal aluminum accumulation in amyotrophic sclerosis and parkinsonism dementia of Guam. *Science*. 1982; **217** : 1053-1055.
253. Perl DP and Good PF. Microprobe studies of aluminium accumulation in association with human central nervous system disease. *J Environ Geochem Health*. 1990; **12** : 97-101.
254. Perrin DD. Stability Constants of Metal-Ion Complexes, 2nd Supplement, part B. Organic Ligands. IUPAC Chemistry Data, 1979 : Series No. **22**.
255. Pierides AM, Edwards WG Jr, Cullu, US Jr, McCall JT and Ellis HA. Hemodialysis encephalopathy with osteomalacic fractures and muscle weakness. *Kidney Int*. 1980; **18**:115-124
256. Pierre F. Interest of speciation in biological monitoring of occupational exposure to inorganic substances, *Annales de Toxicologie Analytique*. 2001; vol. **XIII**, n 3 : 226-231.
257. Pierre F, Baruthio F, Diebold F and Biette P. Effet of different exposure compounds on urinary kinetics of aluminium and fluoride in industrially exposed workers. *Occupational and Environmental Medicine*. 1995; **52** : 396-403.
258. Pillay KKS and Thomas CC. Determination of the trace element levels in atmospheric pollutants by neutron activation analysis. *J Radioanal Chem*. 1971; **7**: 107-118.
259. Pilliere E. Surveillance biologique de l'exposition professionnelle : nouveaux développements à l'occasion de la réédition du guide BIOTOX. INRS, D.M.T. 2002; N **91**, 3e trimestre : 269-272.
260. Pinta M. Appareillage, problèmes généraux In : *Spéctrométrie d'absorption atomique*. Pinta M, Baudin G, Bourdon R, Burelli F, Condylis A, Ecrement F, Hocquax H, Kovacsik G, Kuhn V, Laport J, Normand J, Riandey C, Ropert ME, Rousselet F, Ryser S, Thuillier F, and Voinovitch I, eds. 2^{ème} édition, Paris, Masson, 1979; Tome **I** : 1-29.
261. Pinta M. Application à l'analyse chimique In : *Spéctrométrie d'absorption atomique*. Pinta M, Baudin G, Bourdon R, Burelli F, Condylis A, Ecrement F, Hocquax H, Kovacsik G, Kuhn V, Laport J, Normand J, Riandey C, Ropert ME, Rousselet F, Ryser S, Thuillier F, and Voinovitch I, eds. 2^{ème} édition, Paris, Masson, 1980; Tome **II** : 263-583.
262. Pitchai R, Subramanian R, Selvapathy P and Elangovan R. Aluminium content of drinking water in Madras. *Water Supply*. 1992; **10**: 83-86.
263. Pillay KKS and Thomas CC. Determination of the trace element levels in atmospheric pollutants by neutron activation analysis. *J Radioanal Chem*. 1971; **7**: 107-118.
264. Plato CC, Garruto RM, Galasko D, Craig UK, Plato M, Gamst A, Torres JM and Wiederholt W. Amyotrophic lateral sclerosis and parkinsonism-dementia complex of Guam: changing incidence rates during the past 60 years. *Am J Epidemiol*. 2003; **157**:149-157.
265. Poisson R, Brunelle JP and Nortier P. Alumina In : *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, Stiles, A.B. ed. Butterworths, 1987.
266. Rahn KA. Atmospheric, riverine and oceanic sources of seven trace constituents to the Arctic Ocean. *Atmos Environ*. 1981; **15** : 1507-1516.

267. Rajan KS, Mainer S and Davis JM. Studies on chelation of L-DOPA with metal ions and metal-ATP systems. *Bioinorg Chem.* 1978; **9** : 187-203.
268. Rajan KS, Mainer S, Rajan NL and Davis JM. Studies on the chelation of aluminium for neurobiological application. *J Inorg Biochem.* 1981; **14** : 339-350.
269. Rajwanshi P, Singh V, Gupta MK and Dass S. Leaching of aluminium from cookwares – a review. *Environ Geochem Health.* 1997; **19**: 1-18
270. Rao GV and Rao Jagannatha KS. Aluminium content in selected foods. *Fresenius Envir Bull.* 1993; **2** : 256-261.
271. Rao Jagannatha KS and Radhakrishnamurty R. Aluminium leaching from utensils during cooking and storage. *Environment & Ecology.* 1990; **8** : 146-148.
272. Rao Jagannatha KS and Rao VG. Aluminium leaching from utensils – a kinetic study. *Internat J Food Sci Nutr.* 1995; **46** : 31-38.
273. Reddi GS and Rao CRM. Analytical techniques for the determination of precious metals in geological and related materials. *Analyst.* 1999; **124** : 1531-1540.
274. SAMA, Scientific Apparatus Makers association. Recommended practice, Guidelines for the purity and handling of gases used in atomic absorption spectroscopy, SAMA, Washington, D.C., AI **2**. 1a, 1978.
275. Samsahl K and Wester PO. Metallic contamination of food during preparation and storage: development of methods and some preliminary results. *Sci Total Environ.* 1977; **8** : 165-177.
276. Sandell EB and Onishi H. Photometric determination of traces of metal. 1977; 4ème Ed. New York, Wiley et Sons.
277. Salamon R and Dartigues JF. Epidemiology of Alzheimer's disease : the Paquid experience. *Bull Acad Natl Med.* 1999; **183** : 129-140.
278. Sarrazin J et Verdaguer M. L'oxydoréduction : Concepts et expériences. Paris, Edition Marketing, 1991.
279. Savazzi GM. Uremia and mechanisms of aluminium neurotoxicity. An overview. *Int J Artif Organs.* 1991; **14**: 13.
280. Savory J and Wills MR. Dialysis fluids as a source of aluminium accumulation. *Contrib Nephrol.* 1984; **38**: 12-23.
281. Savory J, Bertholf RL and Wills MR. Trace metals and degenerative diseases of the skeleton. *Acta Pharmacol Toxicol (Copenh).* 1986; **59** Suppl 7: 282-288.
282. Savory J, Herman MM, Katsetos CD and Wills MR. Aluminium and Neurodegenerative disorders. In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, eds. *Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine.* Cortina international, Verona (Raven Press, New York), 1991: 45-52.
283. Savory J, Nicholson JR and Wills MR. Is aluminium leaching enhanced by fluoride? *Nature.* 1987; **327**: 107-108.
284. Scancar J, Stibilj V and Milacic R. Determination of aluminium of Slovenian foodstuffs and its leachability from aluminium-cookware. *Food Chem.* 2004; **85**:151–157.

285. Scott N. l'Aluminium et la santé. ARAP, Agriculture and Agri- Food, Canada, Ottawa, 2003; 4p.
286. Sedman AB, Alfrey AC, Miller NL and Goodman WG. Tissue and cellular basis for impaired bone formation in aluminum-related osteomalacia in the pig. *J Clin Invest.* 1987; **79** : 86-92
287. Seibert FB and Wells HG. The effect of aluminum on mammalian blood and tissues. *Arch Pathol.* 1929; **8** : 230-262.
288. Semwal,AD, Padmashree A, Khan MA, Sharma GK and Bawa AS. Leaching of aluminium from utensils during cooking of food. *J Sci Food Agric.* 2006; **86** : 2425-2430.
289. Senitz D and Bluthner K. The presence of aluminum in cerebral vessels in Alzheimer's disease. *Zentralbl Allg Pathol.* 1990; **136** : 329-335.
290. Seruga M and Hasenay D. Corrosion of aluminium in soft drinks. *Z Lebensm Unters Forsch.* 1996; **202** : 308-312.
291. Seruga M, Grgić J, Grgić Z and Seruga B. Aluminium content of beers. *Z Lebensm Unters Forsch A.* 1997; **204** : 221-226.
292. Severus H. The Use of Aluminium—Especially as Packaging Material- in the Food Industry. Aluminium in food and environment, proceeding, Royal society of chemistry, London. 1989; 88-101.
293. Shahraki MR, Zahedi Asl S and Sarkaki AR. The Effect of Aluminum Injection in Lateral Ventricle on Sex Hormones in Male Rat. *Shiraz E-Medical Journal.* 2004; **5** : 10pp.
294. Shankar SK, Chandra PS, Rao TV, Asha T, Chandrasekharasagar B, Das S and Channabasavanna SM. Alzheimer's disease-Histological, ultrastructural and immunochemical study of an autopsy proven case. *Indian J Psychiatry.* 1988; **30** : 291.
295. Shoop DM, Lambrecht RM and Rack EP. Radiochemistry of aluminium. *J radioanal nucl chem.* 1996; **211** : 485-538.
296. Short AIK, Winney RJ and Robson JS. Reversible microcytic hypochromic anaemia in dialysis patients due to aluminium intoxication. *Proc Eur Dial Transplant Assoc.* 1980; **17** : 226-233.
297. Sillen LG and Martell AE. Stability constants of metal-ion complexes. London, Chemical Society of London, 1964, Special Publ. No. **17**.
298. Silvey WD. Occurrence of selected minor elements in the waters of California. Washington, DC, US Department of Interior, Geological Survey, 1967, (Geological Survey-Water Supply Paper No. 1535-L). 25 pp
299. Smith RM and Martell AE, eds. Critical Stability Constants, vol.6 Second Supplement. New York : Plenum Press, 1989.
300. Slanina P, Frech W, Ekström LG, Løf L, Slorach S and Cedergren A. Dietary Citric Acid Enhances Absorption of Aluminum in Antacids. *Clin Chem.* 1986; **32** : 539-541.
301. Slavin W. Individual Metals. In : Slavin W, ed. Graphite furnace AAS a source book. Norwalk, CT, USA, The Perkin-Elmer Corporation. 1984: 69-74.
302. Soldado Cabezuelo AB, Blanco Gonzalez E and Sanz Medel A. Quantitative Studies

- of Aluminium Binding Species in Human Uremic Serum by Fast Protein Liquid Chromatography Coupled with Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Analyst*. 1997; **122** : 573-577.
303. Sorensen JRJ, Cambell IR, Tepper LB and Lingg RD. Aluminium in the environment and human health. *Env Health Persp*. 1974; **8** : 3-95.
304. Soustelle M. Cinétique hétérogène, toma 1 , Hermès, Paris, 2006_a, p 223.
305. Soustelle M. Cinétique hétérogène, toma 1 , Hermès, Paris, 2006_b, p 258.
306. Soustelle M. Cinétique hétérogène, toma 1 , Hermès, Paris, 2006_c, p 297
307. Spasovski GB, Bervoets AR, Behets GJ, Ivanovski N, Sikole A, Dams G, Couttenye MM and De Broe ME. D'Haese PC. Spectrum of renal bone disease in end-stage renal failure patients not yet on dialysis. *Nephrol Dial Transplant*. 2003; **18** : 1159-1166.
308. Stevens RK, Dzubay TG, Russwurm G and Rickel D. Sampling and Analysis of Atmospheric Sulfates and Related Species. *Atmos Environ*. 1978; **12** : 55-58.
309. Suárez-Fernández MB, Soldado AB, Sanz-Medel A, Vega JA, Novelli A and Fernández-Sánchez MT. Aluminum-induced degeneration of astrocytes occurs via apoptosis and results in neuronal death. *Brain Res*. 1999; **835** : 125-136.
310. Tagirov B and Schott J. Aluminum speciation in crustal fluids revisited. *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2001; **65** : 3965–3992.
311. Tennakone K and Wickramanayake S. Aluminium leaching from cooking utensils. *Nature*. 1987; **325** : 202.
312. Teraoka H, Morii F and Kobayashi J. The concentrations of 24 elements in foodstuffs and the estimate of their daily intake. *J Jpn Soc Food Nutr*. 1981; **34**: 221-239.
313. Terry RD and Pea C. Experimental production of neurofibrillar degeneration. 2. Electron microscopy phosphatase histochemistry and electron probe analysis. *Neuropathol Exp Neurol*. 1965; **23** :200-210.
314. Testolin G, Erba D, Ciappellano S and Bermano G. Influence of organic acids on aluminium absorption and storage in rat tissues. *Food Addit Contam*. 1996; **13** : 21-27.
315. Theiss C and Meller K. Aluminum impairs gap junctional intercellular communication between astroglial cells in vitro. *Cell Tissue Res*. 2002; **310** : 143-154.
316. Tomcsányi L, Nagy Z, Somlai J and Borszeki J. Electrochemical study of the pitting corrosion of aluminium and its alloys --III. The role of bonded water and the kinetics of formation and and reformation of a passive layer. *Electrochimica Acta*, 1993; **38** : 2541-2546
317. Touam M, Martinez F and Lacour B. Aluminium-induced, reversible microcytic anemia in chronic renal failure : clinical and experimental studies. *Clin Nephrol*. 1983; **19** : 295-298.
318. Trapp GA and Cannon JB. Aluminium pots as a source of dietary aluminium. *N Engl J Med*. 1981; **304** : 172-173.
319. Trombetti A, Stoermann-Chopard C, Ferrari S, Saudan P, Chevalley T, Binet I, Uebelhart B, Rizzoli R and Martin PY. Prévention des complications osseuses de patients en insuffisance rénale chronique (1^{ère} Partie). *Forum Med Suisse*. 2003; **11**: 260-266.

320. Tzamaloukas AH and Agaba EI. Neurological manifestations of uraemia and chronic dialysis. *Niger J Med.* 2004; **13** : 98-105.
321. UK MAFF. Aluminium in food - 39th report of the Steering Group on Chemical Aspects of Food Surveillance. London, UK Ministry of Agriculture, Fisheries and Food, 1993; 52 pp.
322. Van Bennekom AJ and Jager JE. Dissolved aluminium in the Zaire river plume. *Neth J Sea Res.* 1978; **12**: 358-367.
323. Van de Vyver FL, D'Haese PC, and De Broe ME. The metabolism of aluminium : Aluminium and renal failure. De Broe ME, Coburn JW, eds. Dordrecht, Kluwer Academic Publishers, 1990; **26** : 27-39.
324. Varo P and Koivistoinen P. Mineral element composition of Finnish foods: XII. General discussion and nutritional evaluation. *Acta Agric Scand.* 1980; **22(suppl)** : 165-171.
325. Venturini M and Berthon G. Aluminum speciation studies in biological fluids. Part 2. Quantitative investigation of aluminum-citrate complexes and appraisal of their potential significance in vivo. *J Inorganic Biochem.* 1989; **37** : 69-90.
326. Venturini M, Berthon G and May PM. Formation constant determinations for aluminium complexes with low-molecular-weight (L.M.W.) ligands and implication for relevant computer-simulated distributions in blood plasma. *Recl Trav Chim Pays-bas.* 1987; **106** : 406.
327. Walker GS, Aaron JE, Peacock M, Robinson PJA and Davison AM. Dialysate aluminium concentration and renal bone disease. *Kidney Int.* 1982; **21**: 411.
328. Wan Abdullah WZA. Health Hazards of Aluminium. a Science Officer at the National Poison Centre, University Sains Malaysia, Penang. *PRN Bulletins*, Decembre, 1995 : 1-3.
329. Wedrychowski A, Schmidt WN and Hanilica LS. The in Vivo Cross-linking of Proteins and DNA by Heavy Metals. *J Biol Chem.* 1986; **261** : 3370-3376.
330. Whitehead PG, Bird S, Hornung M, Cosby J, Neal C and Paricos P. Stream acidification trends in the Welsh uplands: a modelling study of the Llyn Brianne catchments. *J Hydrol.* 1988; **101**: 191-212.
331. Whitehead MW, Farrar G, Christie GL, Blair JA, Thompson RP and Powell JJ. Mechanisms of aluminum absorption in rat. *Am J Clin Nutr.* 1997; **65** : 1446-1452.
332. Wilhelm M and Idel H. [Aluminium in drinking water: a risk factor for Alzheimer's disease?] *Forum Städte-Hyg.* 1995; **46**: 255-258 (in German with English summary).
333. Windom HL. Comparison of atmospheric and riverine transport of trace elements to the continental shelf environment. In: Eisma MB, ed. *River inputs to the ocean systems: Proceedings of the UNEP/IOC/SCDR Workshops, Rome.* New York, United Nations, 1981: pp 360-369.
334. Wisniewski HM. About the Association of Aluminum and Alzheimer Disease. In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, eds. *Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine.* Cortina international, Verona (Raven Press, New York), 1991: 115-117.
335. Wisniewski HM, Naranny H and Terry R. Neurofibrillary tangle of paired helical filaments. *J Neurol Sci.* 1976; **27** : 173-181.

336. Womack FC and Colowick SP. Proton-dependent inhibition of yeast and brain hexokinases by aluminium in ATP preparations. *Proc Natl Acad Sci. USA.* 1979; **76**: 5080-5084.
337. World Health Organisation (WHO) : Environmental levels and human exposure. Aluminium: Environmental Health Criteria (EHC). Geneva, World Health Organization, 1997; No. **194**: 57-79.
338. World Health Organisation (WHO) : Aluminium: Food additives. WHO Technical Report Series No. **24** (Geneva: WHO).
339. World Health Organisation (WHO) : Evaluation of certain food additives and contaminants; thirty-third Report of the Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives. Geneva, World Health Organization, 1989, No. **776**.
340. Wu J, Du F, Zhang P, Khan IA, Chen J and Liang Y. Thermodynamics of the interaction of aluminum ions with DNA: implications for the biological function of aluminum. *J Inorg Biochem.* 2005; **99** : 1145-1154.
341. Yagi M, Mizukawa K, Kajino M, Tatumi S, Akiyama M and Ando M. Behaviour of aluminium in water purification process at purification plants in the River Yodo system. *Water Supply.* 1992; **10**: 65-75.
342. Yeats PA and Bewers JM. Discharge of metals from the St Lawrence River. *Can J Earth Sci.* 1982; **19** : 982-992.
343. Yokel RA and McNamara PJ. Elevated aluminium persists in serum and tissues of rabbits after a six-hour infusion. *Toxicol Appl Pharmacol.* 1989; **98** : 133-138.
344. Yokel RA. Aluminium chelation : chemistry, clinical, and experimental studies and the search for alternatives to deferoxamine. *J Toxicol Environ Health.* 1994; **41** : 131-174.
345. Yokel RA. The toxicology of aluminium in the brain: a review. *Neurotoxicology.* 2000 ; **21** : 813-828.
346. Zafar TA, Weaver CM, Martin BR, Flarend R and Elmore D. Aluminium (26Al) metabolism in rat. *Proc Soc Exp Biol Med.* 1997; **216** : 81-85.
347. Zatta P, Giordano R, Corain B, Favaro M and Bombi GG .A neutral lipophilic compound of aluminum (III) as a cause of myocardial infarct in the rabbit. *Toxicology Letters.* 1987; **39** 185-188.
348. Zatta PF, Nicolini M, and Corain B. Aluminium (III) Toxicity and Blood-Brain Barrier Permeability. In : Nicolini M, Zatta PF, Corain B, eds. Aluminium in chemistry, Biology, and Medicine. Cortina international, Verona (Raven Press, New York), 1991: 97-112.
349. Zoller WH, Gladney ES and Duce RA. Atmospheric concentrations and sources of trace metals at the South Pole. *Science.* 1974; **183** : 198-200.

ANNEXES

Annexe 1

Mise au point dosage aliment : essai de minéralisation

La minéralisation par voie humide étant impossible à cause de l'usure très rapide des fours et cônes du spectromètre Perkin Elmer 4100 ZL, nous avons essayé d'utiliser la minéralisation par voie sèche.

La première étape a consisté à vérifier l'absence de contamination et l'obtention de cendres. Pour se faire, nous avons utilisé des coupelles en quartz avec couvercle.

Trois coupelles contenaient de l'eau désionisée (1 ml)

Trois coupelles contenaient un gramme d'aliment liquide disponible au laboratoire.

Les coupelles ont été placées au four à moufle à une température de 90°C durant une nuit pour réaliser le séchage.

La minéralisation a été effectuée à une température de 600°C jusqu'à obtention de cendres blanches (24 h), puis nous avons repris les cendres avec 5 ml d'acide nitrique 0,02mol.L⁻¹.

Nous avons dosé l'aluminium en utilisant une calibration externe dans HNO₃ (0,02mol.L⁻¹).

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant:

(valeur en $\mu\text{mol.L}^{-1}$)	Aliment au 1/20	Aliment au 1/10	Blanc
1	13,4	11,3	0,04
2	10,2	9	0,30
3	14,4	9,5	0,01

Vérification de l'absence de contamination d'essai de minéralisation

La minéralisation par voie sèche peut être utilisée car il n'y a aucune contamination retenue, la répétabilité est acceptable et il y a une bonne suppression d'effet de matrice, l'utilisation d'une calibration externe est donc possible.

Nous avons essayé de réaliser le séchage et la minéralisation dans des tubes en pyrex 16x125 mm (Corning, New York, USA) à usage unique

3 tubes contenaient 1 ml d'HNO₃ 0,02 mol.L⁻¹

3 tubes contenant environ 1 g d'aliment disponible au laboratoire.

Le séchage a été réalisé à une température de 90°C pendant 16^h à l'étuve.

Puis la température de l'étuve a été réglée à 140°C. Cette température a été appliquée pendant 8^h.

Ensuite, nous avons placé les tubes dans le four à moufle. La température a été réglée à 600°C et les tubes ont été laissés à cette température pendant 16^h.

Le dosage de l'aluminium des blancs a montré une contamination importante: 5,5 - 5,2 - 4,8 $\mu\text{mol.L}^{-1}$

Nous avons donc recherché les sources de contamination qui peuvent être de différentes origines: soit les tubes sont insuffisamment décontaminés avant utilisation ; soit le verre libère de l'aluminium ; soit l'étuve est contaminée ; soit de l'aluminium est libéré par les briques réfractaires du four à moufle.

Nous avons tout d'abord testé les contaminations de l'appareillage. Pour se faire, nous avons placé 1 ml d'HNO₃ à 0,02mol.L⁻¹ dans différentes coupelles en quartz.

Ces coupelles ont ensuite subi les traitements suivants :

- Trois coupelles non couvertes ont été placées dans le four à moufle afin de voir si la contamination vient du four.
- le four à été porté à 90°C durant 1 nuit, puis à 140°C durant 1 journée, puis à 600°C durant une nuit
- Trois coupelles non couvertes ont été placées dans l'étuve afin de voir si la contamination venait de l'étuve.

- Trois coupelles couvertes à l'étuve servent de témoin afin de voir si la contamination vient des coupelles.

Ensuite, l'étuve a été réglée à une température de 90°C et laissée à cette température durant une nuit, puis la température a été portée à 140°C une journée, puis les 6 coupelles ont été placées dans le four à moufle qui a été porté à 600°C durant 1 nuit.

Les coupelles ont été reprises par 5 ml HNO₃ (0,02 mol.L⁻¹).

Enfin, l'aluminium a été déterminé par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique et la concentration mesurée par rapport à un calibrage externe.

Les résultats sont montrés dans le tableau suivant:

Essai	Four à moufle sans couvercle	Etuve sans couvercle	Etuve avec couvercle
1	0,2	0,1	0,3
2	0,1	0,1	0,1
3	0,1	0,1	0,1

Test de contamination, les concentrations de l'aluminium sont exprimées en $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

En conclusion, ce sont très probablement les tubes Corning qui apportent des contaminations et non l'étuve ou le four à moufle. Les coupelles sont utilisables, y compris sans couvercle, la contamination restant d'un niveau acceptable.

Nous avons décidé de faire un essai avec une décontamination préalable des tubes en pyrex à usage unique pour écarter ou non définitivement cette possibilité.

Nous avons pris trois tubes Corning à usage unique. Puis nous les avons rempli d'HNO₃ 0.1 mol.L⁻¹ en mettant au bain à ultrasons durant cinq minutes à température de 40°C. Cette opération a été répétée trois fois. Puis nous les avons été rincés à l'eau désionisée trois fois. Les tubes ont été égouttés.

Nous avons mis un ml d'eau désionisée, et nous avons séché en utilisant l'étuve durant une nuit à température de 90°C puis une journée à température de 140°C. Nous les avons ensuite mis au four à moufle durant une nuit à une température de 600°C.

Enfin, nous avons dosé l'aluminium, les valeurs obtenues pour les 3 essais sont 1,0 - 0,6 - 0,7 $\mu\text{mol.L}^{-1}$.

En conclusion, la contamination des tubes corning après la décontamination reste importante, ces tubes sont donc non utilisables.

Annexe 2

Dosage de l'aluminium dans le lait par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (méthode du laboratoire):

Appareillage : Spectromètre HITACHI 8270 muni d'une lampe à cathode creuse Al.

Autre matériels : Etuve, Centrifugeuse, Balance, Vortex, Pipettes automatiques.

Consommables : Embouts de pipettes automatiques, Pastettes stériles à usage unique en polypropylène, Tubes stériles de 5 ml en polystyrène, Tubes graphites à revêtement pyrolytique, Godets Technicon 1-7 ml, Fioles Jaugées de 50 et 100 ml en polypropylène ;

Fluides : Argon

Réactifs de base :

- Sulfate double d'aluminium et de potassium $K_2Al_2(SO_4)_6 \cdot 12 H_2O$, qualité pour analyses,
- Acide nitrique (HNO_3) concentré 65% $d = 1,40$, 14M. d'une qualité pour analyse de traces.
- Eau désionisée (Elga).

Préparation des solutions de travail:

- Acide nitrique dilué au 1/4: préparé extemporanément dans une fiole jaugée de 100 ml.
- Solution mère de calibration à 30 mmol.L^{-1} d'Al: préparé dans une fiole jaugée de 100 ml, de $K_2Al_2(SO_4)_6 \cdot 12 H_2O$ et de l'eau désionisée.
- Solutions filles à 30 et $6 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ d'Al: préparer extemporanément dans des fioles jaugées de 100 ml dans l'eau désionisée.

Préparation des calibrants: Les calibrants sont préparés extemporanément dans des tubes en plastique stériles de 5 ml, à l'aide de pipettes automatiques. Concentrations de $0-3 \text{ } \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans l'acide nitrique 1/4.

Préparation des échantillons: Préparer une digestion du lait en prélevant 500 μl de lait dans un tube en plastique stérile de 5ml, puis ajouter 500 μl d'acide nitrique concentré, ensuite refermer le tube et le placer à l'étuve à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pour une durée de 30 minutes. Puis le centrifuger pendant 5 minutes à 4000 tours/minute. Diluer les digestats (des échantillons à doser et des échantillons de contrôle) au demi dans de l'eau désionisée

Conditions opératoires utilisées pour la détermination de l'aluminium dans le lait sur le spectromètre d'absorption atomique électrothermique Hitachi 8270, Kyoto, Japon,

Programmation de l'appareillage :

- Lampe à cathode creuse Al en position 7.
- Longueur d'onde: 309,3 nm.
- Bande passante: 1,3 nm.
- Courant de lampe: 7,5 mA.
- Tube pyrolytique : Volume d'injection: 20 μl .
- Calibration : étalonnage externe.
- Non utilisation du correcteur de bruit de fond.
- Mesure en surface de pic.

Programme thermique :

Etapas	Température $^\circ\text{C}$		Rampe en sec	Durée en sec	Débit d'argon en ml/mn
	Début	Fin			
Séchage	50	95	30	10	200
	95	120	30	10	100
	120	400	10	10	200
Minéralisation	400	1300	10	20	200
Atomisation	3000	3000		5	
Nettoyage	3000	3000		4	200
Refroidissement				5	200

Annexe 3

Programmation des trois appareils utilisés

➤ Programmation de l'instrument

- H8270 = Hitachi 8270, Kyoto, Japon.
- PE 3030 =Perkin Elmer 3030, Norwalk, CT.
- PE 4100 ZL = Perkin Elmer 4100, Norwalk, CT.

Appareil*	PE 3030ZT	PE 4100ZL	H 8270ZT
Longueur d'onde (nm)	309,3	309,3	309,3
Fente(nm)	0,7	0,7	1,30
Tube	pyrolytique à plate forme	pyrolytique à plate forme	pyrolytique
Gaz	argon	argon	argon
Correction de fond	ZEEMAN Continu	ZEEMAN AA	No
Courant de lampe (mA)	25	25	7,5
Volume dépôt (µl)	10	10	10
Type de calibrage	linéaire	linéaire	externe
Signal	aire de pic	aire de pic	Hauteur de pic

➤ Programmes thermiques

2-1-Perkin Elmer 3030 ZT :

Etape	Température (°C)	Temps de Montée (s)	Temps de maintien (s)	Débit de gaz interne (ml/min)
Séchage	100	5	50	300
Minéralisation	1400	15	20	300
Atomisation	2400	0	3	0
Nettoyage	2500	1	3	300

2-2-Perkin Elmer 4100 ZL :

Etape	Température (°C)	Temps de Montée (s)	Temps de maintien (s)	Débit de gaz interne (ml/min)
Séchage	110	1	20	250
Séchage	130	5	30	250
Minéralisation	1200	10	20	250
Atomisation	2300	0	5	0
Nettoyage	2400	1	2	250

2-3-Hitachi 8270 :

Etape	Température (°C) Start	Température (°C) End	Temps de Montée (s)	Temps de maintien (s)	Débit de gaz interne (ml/min)
Séchage	50	95	30	10	200
Séchage	95	120	30	10	200
Minéralisation	120	400	10	10	200
Minéralisation	400	1900	10	20	200
Atomisation	3000	3000		5	
Nettoyage	3000	3000		4	200
Refroidissement				5	200

Annexe 4

Résultats et tests statistiques obtenus dans le jus de citron.

➤ **Effet de la localisation du prélèvement**

Les résultats des tests PLSD de Fisher sont présentés dans les deux tableaux suivants :

Localisation du prélèvement du jus de citron	Dessous	Dessus
Côtés	0,0028	<0,0001
Dessous		0,0725

Test de PLSD de Fisher évaluant le relargage de l'aluminium en fonction de la localisation du prélèvement à la température de conservation de -20°C.

Localisation du prélèvement du jus de citron	Dessous	Dessus
Côtés	0,6153	<00178
Dessous		0,0414

Test de PLSD de Fisher évaluant le relargage de l'aluminium en fonction de la localisation du prélèvement à température de cuisson 230°C.

Annexe 5

Résultats et tests statistiques obtenus dans l'eau résiduelle des épinards

➤ **Effet de la localisation du prélèvement**

Les résultats des tests PLSD de Fisher sont présentés dans les deux tableaux suivants :

Localisation du prélèvement (eau résiduelle)	Dessous	Dessus
Côtés	<0,1452	<0,9386
Dessous		0,1085

Test PLSD de Fisher évaluant l'influence de la localisation du prélèvement sur le relargage d'aluminium dans l'eau résiduelle à température de conservation -20°C.

Localisation du prélèvement (eau résiduelle)	Dessous	Dessus
Côtés	<0,0001	<0,0001
Dessous		0,0049

Test de PLSD de Fisher évaluant le relargage d'aluminium dans l'eau résiduelle en fonction de la localisation du prélèvement lors de la cuisson à 230°C.

Annexe 6

Résultats et tests statistiques obtenus lors de la conservation et de la cuisson du fromage blanc

Fromage blanc	m±SD température de Conservation (-20°C)	m±SD température de Cuisson (230°C)	n	Valeur du p (ANOVA)		
				Localisation	température	Localisation* température
[Al] <i>relarguée</i>	μmol/g	μmol/g				
Côtés	0,002 ±0,007	0,005 ±0,006	22	0,6202	<0,0001	0,3641
Dessous	-3,421E-4 ±0,004	0,007±0,010	20			
Dessus	-0,002 ±0,006	0,005 ±0,011	21			

Influence de différentes localisations de prélèvement sur la quantité d'aluminium libérée dans du fromage blanc lors de la conservation et lors du chauffage (test ANOVA avec mesures répétées)

Les tests ANOVA avec mesures répétées en fonction de la localisation du prélèvement indiquent que l'effet température n'est significatif que pour les prélèvements effectués au fond de la barquette (p=0,0025) ou au dessus (p=0,0137) mais pas pour ceux effectués sur le côté (p=0,0547).

Annexe 7

Résultats et tests statistiques obtenus lors de la conservation et de la cuisson du jus de citron vert Pulco

Pulco	Dilution						Valeur du p (ANOVA)		
	(1/10) m±SD μmol.L ⁻¹	n	(1/6) m±SD μmol.L ⁻¹	n	(1/2) m±SD μmol.L ⁻¹	n	dilution	Temps de chauffage	dilution * Temps de chauffage
15	6,960±4,462	5	19,200±10,755	6	46,100±20,359	6	<0,0001	<0,0001	<0,0001
30	27,360±9,172	5	69,200±18,951	6	162,517±37,050	6			
45	83,360±26,433	5	213,367±58,897	6	398,183±112,234	6			
60	207,760±50,158	5	491,367±179,775	6	893,183±217,924	6			

Résultats du relargage de l'aluminium en μmol.L⁻¹ lors du contact du Pulco citron vert dilué et de la barquette en aluminium, en fonction de la dilution et du temps de chauffage

Annexe 8

Résultats et tests statistiques obtenus dans le jus de citron vert Pulco lors d'ébullitions successives dans une même casserole en aluminium

nb d'ébullition	Relargage $\mu\text{mol.L}^{-1}$		
	m	SD	n
[Al]			
1	135,900	20,467	4
2	169,900	19,772	4
3	183,400	34,043	4
4	168,650	37,068	4
5	165,900	36,809	4
6	146,400	40,036	4
7	158,525	41,674	4
8	190,900	55,937	4
9	129,900	35,781	4
10	140,150	35,595	4

Quantité d'aluminium libérée lors d'ébullitions successives de Pulco dans une casserole en aluminium

Ebullitions successives	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,2040	0,0797	0,2207	0,2610	0,6913	0,3944	0,0442	0,8203	0,8722
2		0,6099	0,9622	0,8796	0,3766	0,6671	0,4289	0,1371	0,2649
3			0,5774	0,5090	0,1679	0,3497	0,7765	0,0499	0,1090
4				0,9171	0,4022	0,7017	0,4022	0,1493	0,2851
5					0,4623	0,7801	0,3473	0,1794	0,3333
6						0,6467	0,0996	0,5334	0,8130
7							0,2259	0,2830	0,4883
8								0,0268	0,0621
9									0,6982

Test PLSD de Fisher pour le relargage de l'aluminium lors d'ébullitions successives de Pulco citron vert dans la même casserole

Annexe 9

Résultats et tests statistiques obtenus dans l'eau résiduelle de cuisson des épinards.

Epinard	Relargage en $\mu\text{mol.L}^{-1}$			n
	Dessus m \pm SD	Fond m \pm SD	Côté m \pm SD	
1	267,194 \pm 61,366	340,528 \pm 46,311	267,194 \pm 110,314	3
2	107,194 \pm 23,219	187,194 \pm 80,452	247,194 \pm 80,710	3
3	160,528 \pm 30,817	127,194 \pm 12,005	220,528 \pm 99,027	3
4	120,528 \pm 11,091	120,528 \pm 11,676	247,194 \pm 61,366	3
5	113,861 \pm 40,335	107,194 \pm 12,005	187,194 \pm 57,857	3
6	157,194 \pm 31,023	177,194 \pm 119,481	225,528 \pm 94,057	3
7	170,528 \pm 75,518	193,861 \pm 95,696	217,194 \pm 37,682	3
8	157,194 \pm 23,433	230,528 \pm 116,760	283,861 \pm 79,798	3
9	163,861 \pm 46,218	160,528 \pm 23,551	243,861 \pm 20,336	3
10	200,528 \pm 34,960	133,861 \pm 9,542	263,861 \pm 85,806	3

Quantité d'aluminium relarguée dans l'eau résiduelle lors d'ébullitions successives d'épinards dans une casserole en aluminium (prélèvements effectués sur le côté, en fond de la casserole et les prélèvements effectués sur le dessus).

➤ **Analyses statistiques :**

Elles sont présentées dans les 4 tableaux suivants.

Valeur du p ANOVA		
Localisation	Ebullitions successives	Localisation* Ebullitions successives
0,0379	0,0003	0,4342

Résultats du test ANOVA avec mesures répétées pour les quantités d'aluminium relarguées dans l'eau résiduelle de cuisson d'épinards lors de dix ébullitions successives dans une casserole en aluminium. Influence de la localisation du prélèvement

Ebullitions successives	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,0124	0,0011	0,0008	0,0005	0,0084	0,0162	0,0628	0,0043	0,0014
2		0,2953	0,2464	0,1673	0,8596	0,9061	0,4467	0,6381	0,3508
3			0,9061	0,7239	0,3811	0,2464	0,0790	0,5572	0,9061
4				0,8137	0,3222	0,2039	0,0628	0,4820	0,8137
5					0,2244	0,1363	0,0390	0,3508	0,6381
6						0,7684	0,3508	0,7684	0,4467
7							0,5188	0,5572	0,2953
8								0,2244	0,0988
9									0,6381

Test PLSD de Fisher pour le relargage d'aluminium dans l'eau résiduelle de cuisson d'épinards dans une casserole en aluminium (prélèvements effectués en fond de casserole)

Ebullitions successives	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,0001	0,0054	0,0004	0,0002	0,0044	0,0105	0,0044	0,0068	0,0657
2		0,1349	0,7010	0,8476	0,1596	0,0791	0,1596	0,1135	0,0130
3			0,2563	0,1880	0,9234	0,7732	0,9234	0,9234	0,2563
4				0,8476	0,2969	0,1596	0,2969	0,2201	0,0300
5					0,2201	0,1135	0,2201	0,1596	0,0198
6						0,7010	>0,9999	0,8476	0,2201
7							0,7010	0,8476	0,3912
8								0,8476	0,2201
9									0,2969

Test PLSD de Fisher pour tester le relargage d'aluminium dans l'eau résiduelle de cuisson dans une casserole en aluminium (prélèvements effectués en surface)

Ebullition N°	Côté vs Dessus	Côté vs Fond	Dessus vs Fond
1	1,000	0,2994	0,2994
2	0,0433	0,3158	0,1948
3	0,2686	0,1067	0,5235
4	0,0055	0,0055	>0,9999
5	0,0726	0,0554	0,8498
6	0,3863	0,5334	0,7937
7	0,4673	0,7115	0,7115
8	0,1100	0,4600	0,3195
9	0,0226	0,0193	0,9032
10	0,1993	0,0253	0,1797

Résultats de tests de Fisher en testant l'effet de la localisation du prélèvement à chaque ébullition

Annexe 10

Résultats et tests statistiques obtenus dans le lait lors d'ébullitions successives dans une même casserole en aluminium

Lait	Relargage $\mu\text{mol.L}^{-1}$		
[Al]	M	SD	n
1	8,133	3,004	4
2	9,705	3,414	4
3	9,005	3,260	4
4	8,45	2,063	4
5	6,765	2,633	4
6	5,37	2,570	4
7	6,418	3,482	4
8	6,248	3,497	4
9	6,505	2,388	4
10	7,19	2,620	4

Quantité d'aluminium libérée dans le lait par une même casserole en aluminium lors d'ébullitions successives du lait.

Ebullitions successives	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,4542	0,6770	0,8794	0,5147	0,1929	0,4148	0,3706	0,4388	0,6528
2		0,7381	0,5496	0,1666	0,0452	0,1234	0,1059	0,1333	0,2347
3			0,7908	0,2887	0,0899	0,2218	0,1937	0,2375	0,3884
4				0,4229	0,1480	0,3349	0,2967	0,3558	0,5481
5					0,5063	0,8681	0,8047	0,9011	0,8390
6						0,6172	0,6752	0,5882	0,3872
7							0,9352	0,9666	0,7122
8								0,9020	0,6528
9									0,7435

Test PLSD de Fisher pour évaluer l'influence d'ébullitions successives dans une même casserole en aluminium sur le relargage d'aluminium dans le lait

Annexe 11

Résultats et tests statistiques obtenus dans le fromage blanc lors d'ébullitions successives dans une même casserole en aluminium

Fromage blanc	Relargage en nmol/g			
[Al]	Dessus m ±SD	Fond m±SD	Côté m±SD	n
1	18,743±5,774	21,874±6,720	27,872±4,055	3
2	18,851±5,472	25,825±7,864	32,347±2,961	3
3	14,581±4,815	23,214±7,868	44,808±5,078	3
4	10,106±1,079	26,934±4,631	32,024±1,905	3
5	-1,607±0,733	12,529±0,099	20,525±1,327	3
6	-2,363±1,804	15,320±4,343	16,817±4,128	3
7	7,416±6,349	20,738±3,212	24,354±4,867	3
8	4,562±4,323	11,135±1,245	20,286±12,241	3
9	-2,416±0,894	15,642±14,530	22,058±7,120	3
10	4,645±2,302	30,140±2,278	24,161±2,327	3

Relargage de l'aluminium dans le fromage blanc lors de dix ébullitions successives dans une même casserole en aluminium résultats des prélèvements effectués sur le côté de la casserole, au fond de la casserole et sur le dessus du fromage blanc.

➤ **Analyses statistiques :**

Valeur du p ANOVA		
Localisation	N° de l'ébullition	Localisation* N° de l'ébullition
<0,0001	<0,0001	0,0172

Résultats du test ANOVA avec mesures répétées (N° d'ébullition) pour évaluer les quantités d'aluminium relarguées dans le fromage blanc lors d'ébullitions successives dans une même casserole en aluminium en fonction de la localisation du prélèvement

Ebullitions successives	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,3314	0,0012	0,3667	0,1178	0,0231	0,4429	0,1070	0,2105	0,4187
2		0,0118	0,9435	0,0161	0,0025	0,0906	0,0143	0,0331	0,0836
3			0,0100	<0,0001	<0,0001	0,0002	<0,0001	<0,0001	0,0002
4				0,0187	0,0030	0,1034	0,0167	0,0383	0,0956
5					0,4192	0,4044	0,9580	0,7367	0,4281
6						0,1092	0,4494	0,2574	0,1180
7							0,3762	0,6150	0,9662
8								0,6976	0,3988
9									0,6449
10									

Test PLSD de Fisher pour évaluer le relargage d'aluminium dans le fromage blanc lors de dix ébullitions successives (prélèvements effectués sur le côté).

Ebullitions successives	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,4729	0,8066	0,3600	0,0989	0,2390	0,8354	0,0606	0,2620	0,1415
2		0,6340	0,8393	0,0230	0,0659	0,3574	0,0132	0,0739	0,4337
3			0,4988	0,0618	0,1593	0,6515	0,0368	0,1762	0,2143
4				0,0148	0,0439	0,2647	0,0084	0,0495	0,5594
5					0,6109	0,1441	0,7989	0,5708	0,0039
6						0,3277	0,4474	0,9531	0,0125
7							0,0906	0,3566	0,0970
8								0,4138	0,0022
9									0,0142

Test PLSD de Fisher pour évaluer le relargage de l'aluminium lors de dix ébullitions successives réalisées dans la même casserole (prélèvements effectués dans le fond de la casserole)

Ebullitions successives	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,9746	0,2306	0,0184	<0,0001	<0,0001	0,0031	0,0004	<0,0001	0,0005
2		0,2191	0,0172	<0,0001	<0,0001	0,0029	0,0004	<0,0001	0,0004
3			0,1986	0,0001	<0,0001	0,0459	0,0075	<0,0001	0,0079
4				0,0024	0,0014	0,4335	0,1151	0,0014	0,1203
5					0,8247	0,0144	0,0817	0,8125	0,0780
6						0,0087	0,0529	0,9875	0,0504
7							0,4065	0,0084	0,4200
8								0,0513	0,9806
9									0,0488

Test PLSD de Fisher pour évaluer le relargage d'aluminium dans le fromage blanc lors de dix ébullitions successives dans la même casserole (prélèvements effectués sur le dessus).

➤ **Effet de la localisation :**

Ebullition N°	Côté vs Dessus	Côté vs Fond	Dessus vs Fond
1	0,0940	0,2394	0,5208
2	0,0290	0,2169	0,1906
3	0,0009	0,0048	0,1327
4	0,0001	0,0796	0,0004
5	<0,0001	0,0052	0,0003
6	0,0006	0,6298	0,0010
7	0,0059	0,4078	0,0169
8	0,0430	0,1872	0,3261
9	0,0185	0,4332	0,0560
10	<0,0001	0,0191	<0,0001

Résultats des tests PLSD de Fisher pour évaluer l'influence de la localisation du prélèvement à chaque ébullition dans le fromage blanc lors de dix ébullitions successives dans la même casserole

Annexe 12

➤ **Tableau A de composition des aliments :**

Produit alimentaire	Ac acét	aa arg	Ac benz	Ac buty	Ac cit
lait de vache 3,5%mat gr,		120		120	210
crème 10% mat gr		110		370	
yaourt3,5% mat gr		140			
yaourt maigre 0,3% mat gr		160			
fromage camembert 45% mat gr,s,sec		800		450	
fromage bleu 50% mat gr,s,sec		1650		680	
fromage emmental 45% mat gr ,s,sec		1000		1150	
oeuf de poule oeuf entier		890			
beurre(beurre de crème)(doux et caillé)		25		2600	
huile d'arachide épurée					
huile de maïs épurée					
huile d'olive					
huile de tournesol épurée					
margarine					
viande de mouton (viande de muscle)		1440			
langue de mouton					
viande d agneau (viande de muscle)					
viande de brebis en moyenne		1150			
viande de veau (viande de muscle)		1540			
viande de boeuf (viande de muscle)		1540			
viande de porc (viande de muscle)		1530			
viande de cheval moyenne		1790			
viande de chèvre					
jambon de porc cuit		1420			
saucisson <<bockwurst >>					
saucisson<<cervelat>>					
saucisson<<mortadella>>					
boudin blanc de munich					
s,A griller de viande de porc					
saucisson <<salami>>allemand		1240			
Poulet poitrine		1350			
poulet cuisse		1260			
poissons flétan					
poissons grenadier					
poisson rouge de hareng		2410			
poissons cabillaud					
poissons limande					
poissons lieu noir		1180			
poissons maquereau					
poissons sardine		1310			
poissons merlu		1070			
poissons morue du pacifique occidental		1300			
poissons thon		1250			
poissons truite		1400			
poissons brochet		1480			
poissons saumon		1330			
poissons sardine à l'huile		1330			
poissons thon à l'huile		1240			
maïs grains entiers		420			
riz poli		570			

farine de blé type 405		430			
farine de blé type 1700		600			
pain de blé		310			
pâtes		710			
pomme de terre		120			520
légumes chou-rave		120			155
carotte		41			51
betterave rouge		27			195
céleri-rave		44			
navet					
Céleri en branches		100			
légumes chou-fleur (ac oxalique soluble)		110			
légumes chou-fleur bouilli,égoutté					
légumes brocoli		190			210
légumes endive					
légumes chou vert		300			220
légumes laitue		62			13
légumes poireau		116			
épinard	3,55	130			23,56
haricots verts		100			23
concombre		45			20
tomate	8	18			440
courge,courgette					
Haricot (graine,blanche,sèche)		1490			
petit pois (vert,avec cosse)		1060			139
lentilles (graine,sèche)		2240			
champignon cultivé		200			120
pomme		8			16
Poire					140
pruneau					140
Fraise		37			870
Raisin					23
ananas					630
orange		73			1060
avocat		60			
banane	7,8	54			270
grenade					500
pamplemousse		40			1370
olive verte (saumurée)					
Figue de barbarie					62
citron		42			4920
cacahuète		3460			
noix		2090			
jus d'oranges (frais original)					1090
jus de raisins (produit de vente)					22
miel (de fleurs)					
miel artificiel					
Sucre (sucre de canne,sucre de betteraves)					
bière entière (blonde)					11,9
vin rouge (qualité légère)	77				
chocolat sans lait					
chocolat au lait					
café torréfié					
café en poudre extrait					
café en chicorée					
thé (thé noir)					

mg/100g	Ac acét	aa arg	Ac benz	Ac buty	Ac cit
moyenne	24,088	779,3		895	464,3
min	3,55	8		120	11,9
max	77	3460		2600	4920
nb aliments	4	64	0	6	29

➤ **Tableau B de composition des aliments**

Produit alimentaire	aa his	Ac lac	Ac mal	Ac oxal	Ac suc	Ac asc (vit C)
lait de vache 3,5%mat gr,	89					1,70
crème 10% mat gr	81					1
yaourt3,5% mat gr	100	1050,00				1
yaourt maigre 0,3% mat gr	120	1210				1,7
fromage camembert 45% mat gr,s,sec	700	88				traces
fromage bleu 50% mat gr,s,sec	990	720				
fromage emmental 45% mat gr ,s,sec	1020	450				0,5
oeuf de poule oeuf entier	330					—
beurre (beurre de crème) (doux et caillé)	19					0,2
huile d'arachide épurée						
huile de maïs épurée						
huile d'olive						
huile de tournesol épurée						
margarine						
viande de mouton (viande de muscle)	630					
langue de mouton						6,8
viande d'agneau (viande de muscle)						
viande de brebis en moyenne	490					1
viande de veau (viande de muscle)	800					
viande de boeuf (viande de muscle)	850	500			50	
viande de porc (viande de muscle)	990					2
viande de cheval moyenne	870					
viande de chèvre						0
jambon de porc cuit	930	670				0
saucisson <<bockwurst >>						
saucisson<<cervelat>>						0
saucisson<<mortadella>>						0
boudin blanc de munich						
s,A griller de viande de porc						
saucisson <<salami>>allemand	480					
Poulet poitrine	840					0
poulet cuisse	600					
poissons flétan						
poissons grenadier						
poisson rouge de hareng	840					
poissons cabillaud						
poissons limande						
poissons lieu noir	460					
poissons maquereau						
poissons sardine	460					
poissons merlu	520					
poissons morue du pacifique occidental	450					
poissons thon	1090					
poissons truite	570					
poissons brochet	350					
poissons saumon	660					

poissons sardine à l'huile	530					
poissons thon à l'huile	1400					
maïs grains entiers	260					
riz poli	170					
farine de blé type 405	220					
farine de blé type 1700	250					0
pain de blé	180					
pâtes	460					
pomme de terre	40		91,6	0	3,7	17
légumes chou-rave	37			2,8		63,3
carotte	15		293	6,1	5	0,007
betterave rouge	21		37	181	10	10
céleri-rave	24			6,8		8,25
navet						20
céleri en branches	44					7
légumes chou-fleur (ac oxalique soluble)	49			4,3		73
légumes chou-fleur bouilli,égoutté						49
légumes brocoli	63		120			114
légumes endive				2,5		9,4
légumes chou vert	100		215	7,5	32	105
légumes laitue	21			0		13
légumes poireau	39			0		30
épinard	53	9,2	42,46	442	12	52
haricots verts	49		177	43	3	2
concombre	8		240	0		8
tomate	13	6	37	0		24,2
courge,courgette						16
haricot (graine,blanche,sèche)	700					2,5
petit pois (vert,avec cosse)	220	traces	139	0	6	25
lentilles (graine,sèche)	710					
champignon cultivé	57		14		10	4,9
pomme	6		550	0,5		12
poire			170	6,2		4,6
pruneau			5690			4
fraise	16		140	15,8		64
raisin			450	8		4,2
ananas			94			19
orange	12		160			50
avocat	30					13
banane	77		360			12
grenade			100			7
pamplemousse	6		180			44
olive verte (saumurée)						0
figue de barbarie			23			23
citron	10					53
cacahuète	710					0
noix	360					2,6
jus d'oranges (frais original)			170			54
jus de raisins (produit de vente)		8	350			1,7
miel (de fleurs)						2,4
miel artificiel						0
sucre (sucre de canne,sucre de betteraves)						0
bière entière (blonde)		3,2	5,5	1,6	2,2	
vin rouge (qualité légère)		240	510	1	26	1,8
chocolat sans lait						0
chocolat au lait						0

café torréfié						
café en poudre extrait						
café en chicorée						
thé (thé noir)						0

mg/100g	aa his	Ac lac	Ac mal	Ac oxal	Ac suc	Ac asc (vitC)
moyenne	363,9	412,9	398,4	34,72	14,536	16,8025323
min	6	3,2	5,5	0	2,2	0
max	1400	1210	5690	442	50	114
nb aliments	64	12	26	21	11	62

Annexe 13

➤ Teste des tubes et des godets

Réalisation des tests :

1- test des tubes :

Dix tubes sont remplis d'EDTA à $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ et laissés pendant trois heures couchés sur la paillasse à température ambiante. Le dosage de l'aluminium est réalisé dans l'EDTA contre une calibration externe réalisée dans le même solvant.

2- test des godets:

Dix godets sont remplis d'un ml de solution d'EDTA à $0,5 \text{ mmol.L}^{-1}$. Ils sont recouverts de parafilm en faisant attention en posant le parafilm à ce que celui-ci ne rentre pas en contact avec l'EDTA. Ils sont laissés en contact pendant trois heures sur la paillasse à température ambiante, le dosage d'aluminium est réalisé dans l'EDTA contre une calibration externe réalisée dans le même solvant.

Les concentrations des calibrants sont : 0; 0,1; 0,2; 0,3 $\mu\text{mol.L}^{-1}$

Les résultats :

Godets	[Al] $\mu\text{mol.L}^{-1}$	Tube	[Al] $\mu\text{mol.L}^{-1}$
1	0,07	1	0,04
2	0,07	2	0,06
3	0,03	3	0,04
4	0,03	4	0,02
5	0,02	5	0,04
6	0,02	6	0,04
7	0,02	7	0,04
8	0,02	8	0,02
9	0,19	9	0,02
10	0,16	10	0,03

Annexe 14

1- Effet de la nature du chélateur à température ambiante

Température Chélate	Température Ambiante				
	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j	pH
Acide acétique	0,006	0,001	6	3	2,9
Acide ascorbique	0,003	0,001	6	3	2,7
Acide butyrique	0,005	0,002	6	3	3
Acide citrique	0,008	0,001	6	3	2,1
Acide lactique	0,012	0,002	5	3	2,3
Acide malique	0,008	0,0004	6	3	2,3
Acide oxalique	0,471	0,073	4	3	1,5
Acide succinique	0,005	0,0004	6	3	2,7
Arginine	0,003	0,001	6	3	5,5
Histidine	0,014	0,004	6	3	7,6

Influence de la nature du chélate sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante. Les résultats sont exprimés en mg/g d'aluminium granulés.

Tests statistiques

Test ANOVA à température ambiante un $p < 0,0001$.

Test PLSD de Fisher pour [Al] :

Chélate	Ascorbique	Butyrique	Citrique	Lactique	Malique	Oxalique	Succinique	Arginine	Histidine
Acétique	,7252	,8857	,8423	,6403	,9035	<,0001	,9098	,7606	,4590
Ascorbique		,8352	,5824	4235	6366	<,0001	,8116	,9626	,2768
Butyrique			,7319	,5461	,7911	<,0001	,9758	,8720	,3774
Citrique				,7811	,9380	<,0001	,7549	,6148	,5872
Lactique					,7249	<,0001	,5654	,4496	,8101
Malique						<,0001	,8145	,6703	,5352
Oxalique							<,0001	<,0001	<,0001
Succinique								,8482	,3938
Arginine									,2976

Test PLSD de Fisher pour tester l'influence de la nature des chélates sur le relargage d'aluminium, à température ambiante. Niveau significatif : 5%

2- Effet de la nature du chélateur à température d'ébullition

Température Chélate	Température Ebullition				
	M (mg/g)	SD (mg/g)	N	nb j	pH
Acide acétique	19,258	3,36	6	3	3,4
Acide ascorbique	9,486	1,088	6	3	2,7
Acide butyrique	5,835	1,077	6	3	3,2
Acide citrique	9,992	0,990	6	3	2,1
Acide lactique	33,325	4,482	6	3	2,6
Acide malique	7,779	1,815	5	3	2,3
Acide oxalique	213,96	20,958	4	3	1,5
Acide succinique	3,659	0,351	6	3	2,7
Arginine	0,002	0,002	5	3	5,7
Histidine	0,132	0,016	6	3	7,6

Influence de la nature du chélateur sur la quantité d'aluminium mise en solution à température d'ébullition. Les résultats sont exprimés en mg/g d'aluminium granulés

Tests statistiques

Test ANOVA à température d'ébullition un $p < 0,0001$.

Test PLSD de Fisher pour [Al] :

Chélate	Ascorbique	Butyrique	Citrique	Lactique	Malique	Oxalique	Succinique	Arginine	Histidine
Acétique	,0049	,0002	,0073	<,0001	,0018	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001
Ascorbique		,2746	,8790	<,0001	,6245	<,0001	,0843	,0088	,0068
Butyrique			,2145	<,0001	,5772	<,0001	,5133	,0990	,0990
Citrique				<,0001	,5262	<,0001	,0614	,0060	,0045
Lactique					<,0001	<,0001	<,0001	<,0001	<,0001
Malique						<,0001	,2403	,0369	,0323
Oxalique							<,0001	<,0001	<,0001
Succinique								,2967	,2912
Arginine									,9703

Test PLSD de Fisher pour tester l'influence de la nature des chélates sur la mise en solution de l'aluminium à température d'ébullition. Niveau significatif : 5%

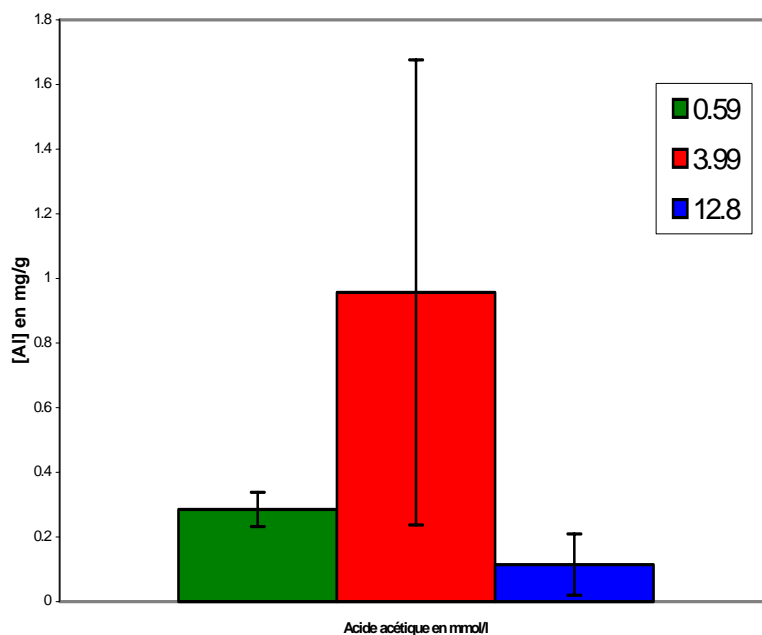
Annexe 15

Influence de la concentration à température ambiante

Résultats et Tests statistiques

1. Acide Acétique

1.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide acétique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Température	Température Ambiante			
	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
0,59 mmol.L ⁻¹	0,285	0,053	6	3
3,99 mmol.L ⁻¹	0,957	0,719	6	3
12,8 mmol.L ⁻¹	0,115	0,095	6	3

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide acétique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

1.2 Tests statistiques

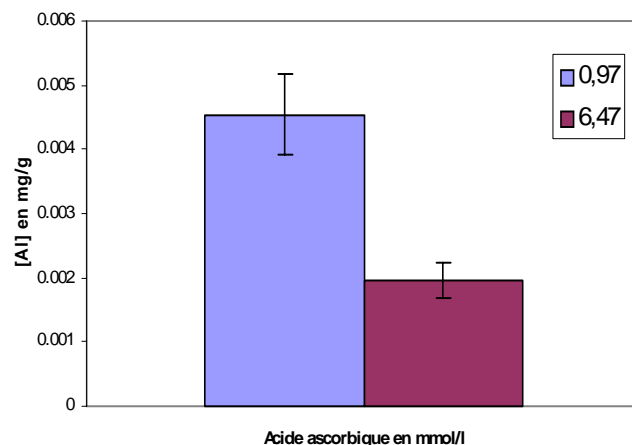
Test ANOVA un p= 0,0082. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant :

Acide acétique	C2	C3
C1	p=0,0143	p=0,4922
C2		p=0,0034

Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration en acide acétique sur la solubilisation de l'aluminium à température ambiante

2. Acide Ascorbique

2.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide ascorbique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Température	Température Ambiante				
	Acide ascorbique	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
0,97 mmol.L ⁻¹		0,005	0,0006	4	2
6,47 mmol.L ⁻¹		0,002	0,0003	4	2

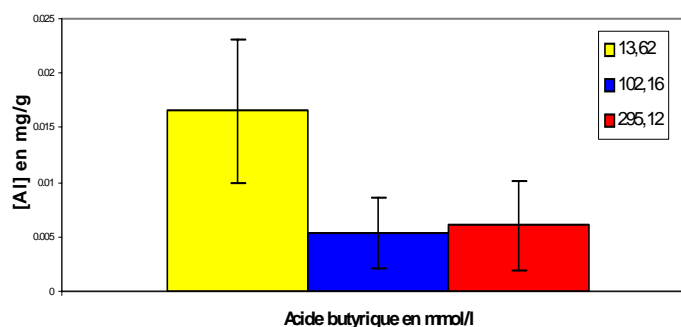
Résultats de l'influence de la concentration de l'acide ascorbique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

2.2. Tests statistiques

Test ANOVA un p= 0,0003.

3. Acide Butyrique

3.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide butyrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Température	Température Ambiante				
	Acide butyrique	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
13,62 mmol.L ⁻¹		0,017	0,007	4	2
102,16 mmol.L ⁻¹		0,005	0,003	4	2
295,12 mmol.L ⁻¹		0,006	0,004	4	2

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide Butyrique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

3.2. Test statistiques

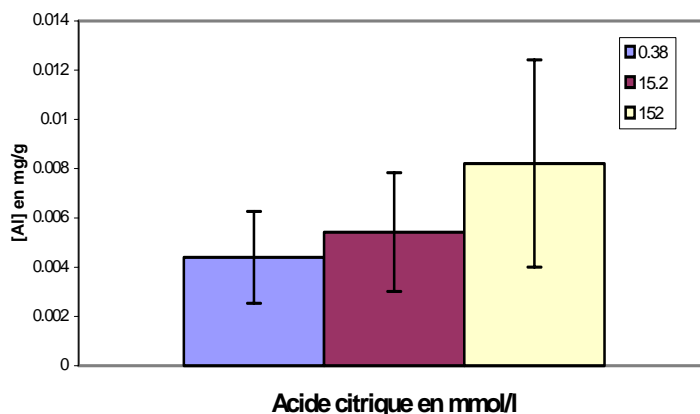
Test ANOVA p= 0,0166. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant :

Acide butyrique	C2	C3
C1	p=0,0099	p=0,0135
C2		p=0,8504

Test PLSD de Fisher pour évaluer l'influence de la concentration d'acide butyrique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

4. Acide Citrique

4.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide citrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Température	Température Ambiante			
	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
0,38mmol.L⁻¹	0,004	0,002	6	3
15,2 mmol.L⁻¹	0,005	0,002	6	3
152mmol.L⁻¹	0,008	0,004	6	3

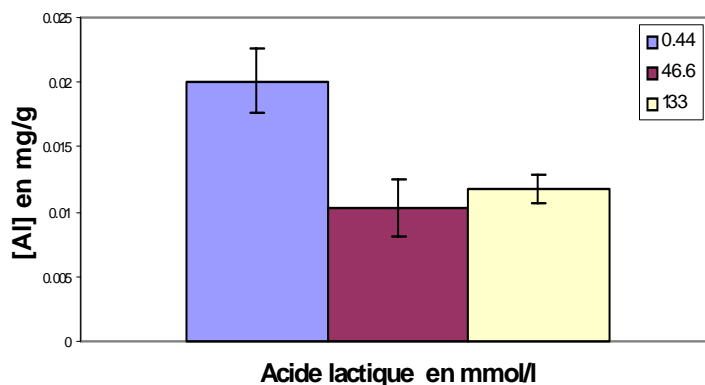
Résultats de l'influence de la concentration de l'acide citrique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

4.2. Tests statistiques

Test ANOVA un p= 0,1076.

5. Acide Lactique

5.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide lactique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Température	Température Ambiante			
Acide lactique	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
0,44 mmol.L ⁻¹	0,020	0,002	4	2
46,6 mmol.L ⁻¹	0,010	0,002	4	2
133 mmol.L ⁻¹	0,012	0,001	4	2

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide lactique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

5.2. Tests statistiques

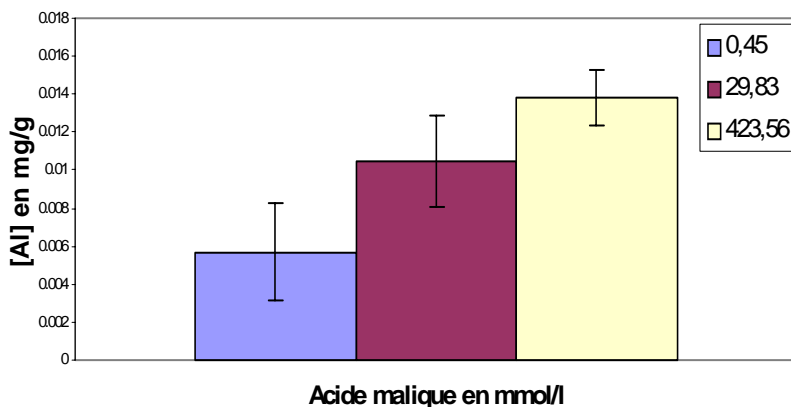
Test ANOVA un p=0,0001. Les résultats du test PLSD de Fisher sont présentés dans le tableau suivant :

Acide lactique	C2	C3
C1	p<0,0001	p=0,0002
C2		p=0,3219

Test PLSD de Fisher évaluant l'influence de la concentration d'acide lactique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

6. Acide Malique

6.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide malique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Température	Température Ambiante			
Acide malique	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
0,45 mmol.L ⁻¹	0,006	0,003	4	2
29,83 mmol.L ⁻¹	0,010	0,002	4	2
423,56 mmol.L ⁻¹	0,014	0,001	4	2

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide malique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

6.2. Tests statistiques

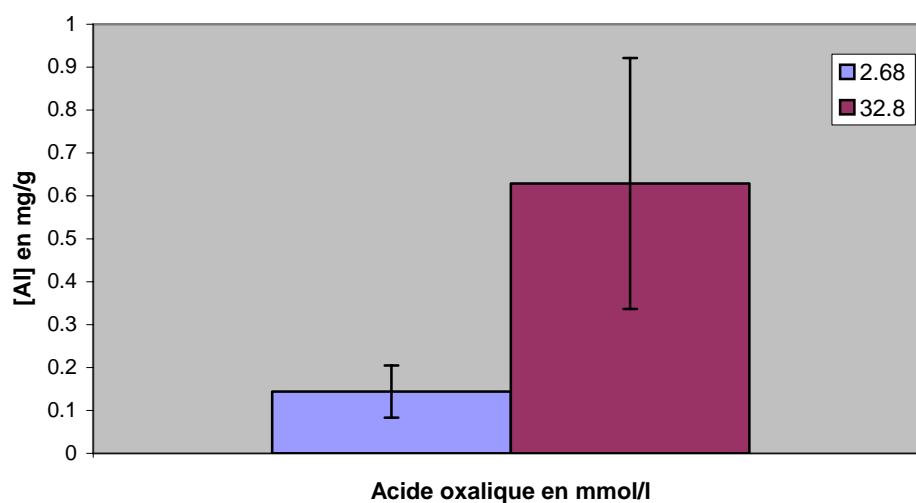
Test ANOVA un p= 0,0019. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau ci-après.

Acide malique	C2	C3
C1	p=0,0140	p=0,0006
C2		p=0,0602

Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration d'acide malique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

7. Acide Oxalique

7.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide oxalique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Température	Température Ambiante			
	M (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
2,68 mmol.L ⁻¹	0,144	0,061	6	3
32,8 mmol.L ⁻¹	0,629	0,292	6	3

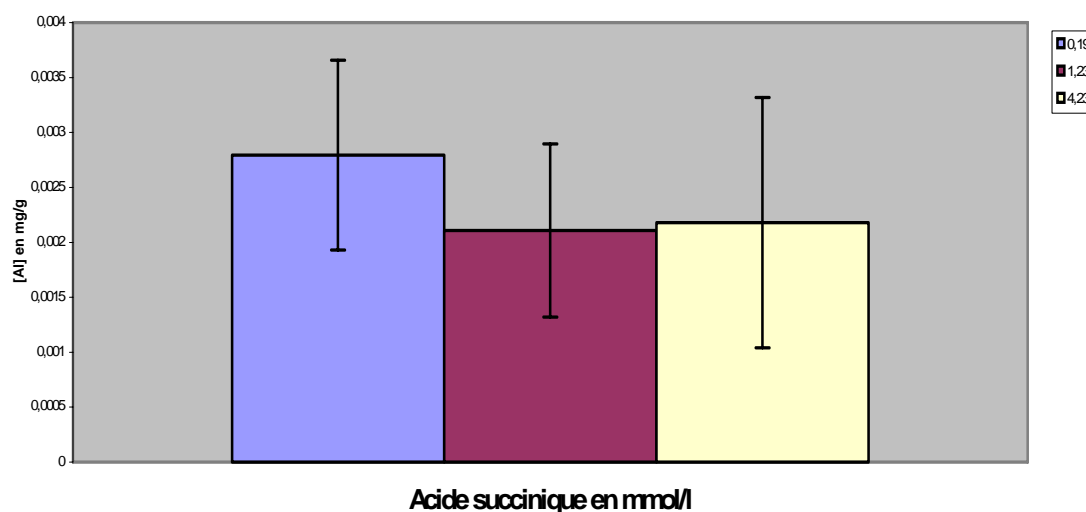
Résultats de l'influence de la concentration de l'acide oxalique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

7.2. Tests statistiques

Test ANOVA un $p=0,0026$.

8. Acide Succinique

8.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide succinique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Température	Température Ambiante			
	Acide succinique	m (mg/g)	SD (mg/g)	n
0,19 mmol.L ⁻¹	0,003	0,001	6	3
1,23 mmol.L ⁻¹	0,002	0,001	6	3
4,23 mmol.L ⁻¹	0,002	0,001	6	3

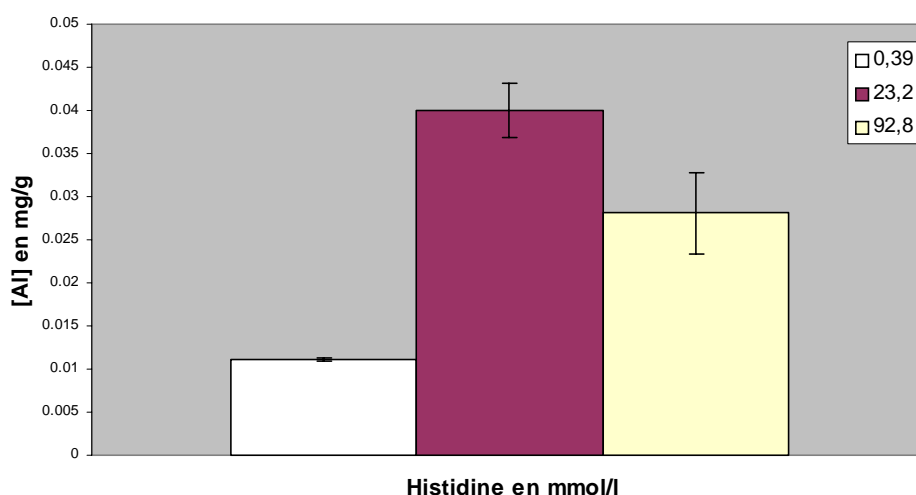
Résultats de l'influence de la concentration de l'acide succinique sur la mise en solution de l'aluminium à température ambiante

8.2. Tests statistiques

Test ANOVA un p= 0,4030.

9. Histidine

9.1. Résultats



Effet de la concentration de l'Histidine sur la quantité d'aluminium relarguée à température ambiante

Température	Température Ambiante			
	Histidine	m (mg/g)	SD (mg/g)	n
0,39 mmol.L ⁻¹	0,011	0,0001	4	2
23,2 mmol.L ⁻¹	0,040	0,003	4	2
92,8 mmol.L ⁻¹	0,028	0,005	4	2

Résultats de l'influence de la concentration de l'Histidine sur la solubilisation de l'aluminium à température ambiante

9.2. Tests statistiques

Test ANOVA un p<0,0001. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant.

Histidine	C2	C3
C1	p<0,0001	p<0,0001
C2		p=0,0006

Test PLSD de Fisher pour tester l'influence de la concentration d'histidine sur les quantités d'aluminium mises en solution à température ambiante

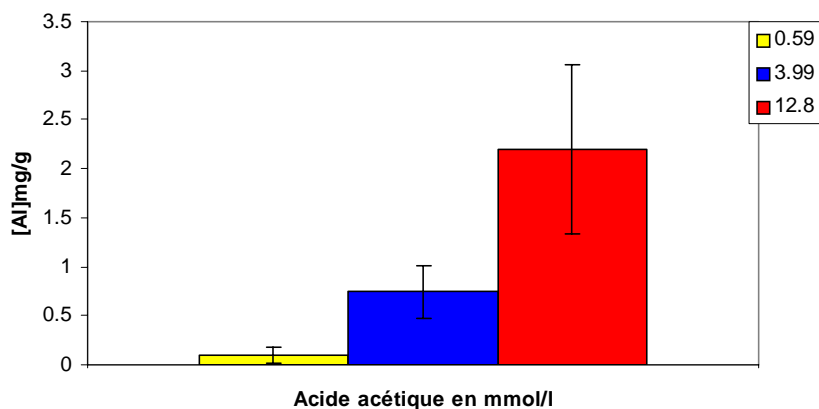
Annexe 16

Influence de la concentration à température d'ébullition

Résultats et Tests statistiques

1. Acide Acétique

1.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide acétique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

Température	Température Ebullition			
	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
0,59 mmol.L ⁻¹	0,099	0,076	8	4
3,99 mmol.L ⁻¹	0,746	0,267	7	4
12,8 mmol.L ⁻¹	2,198	0,862	8	4

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide acétique sur la mise en solution d'aluminium à température ébullition

1.2 Tests statistiques

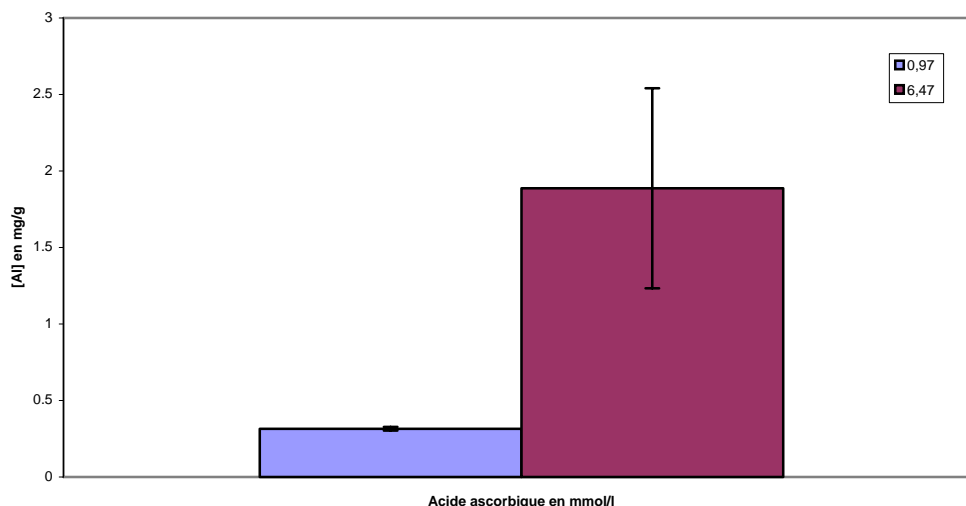
Test ANOVA un $p < 0,0001$. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant.

Acide acétique	C2	C3
C1	$p=0,0292$	$p < 0,0001$
C2		$p < 0,0001$

Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration d'acide acétique sur la quantité d'aluminium mise en solution à température d'ébullition

2. Acide Ascorbique

2.1. Résultats



Effet de la concentration d'acide ascorbique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

Température	Température Ebullition				
	Acide ascorbique	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
0,97 mmol.L ⁻¹		0,315	0,012	4	2
6,47 mmol.L ⁻¹		1,887	0,654	4	2

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide ascorbique sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition

2.2. Tests statistiques

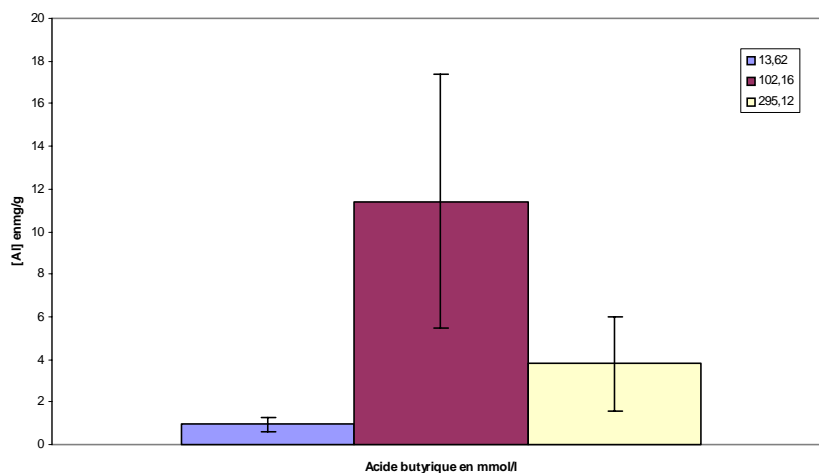
Test ANOVA un p=0,0030.

3. Acide Butyrique

3.1. Résultats

Température	Température Ebullition				
	Acide butyrique	m(mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
13,62 mmol.L ⁻¹		0,954	0,326	4	2
102,16 mmol.L ⁻¹		11,400	5,949	4	2
295,12 mmol.L ⁻¹		3,803	2,218	4	2

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide butyrique sur la mise en solution de l'aluminium à température d'ébullition



Effet de la concentration d'acide Butyrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

3.2. Tests statistiques

Test ANOVA un p=0,0080 Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant.

Acide Butyrique	C2	C3
C1	p=0,0030	p=0,3008
C2		p= 0,0168

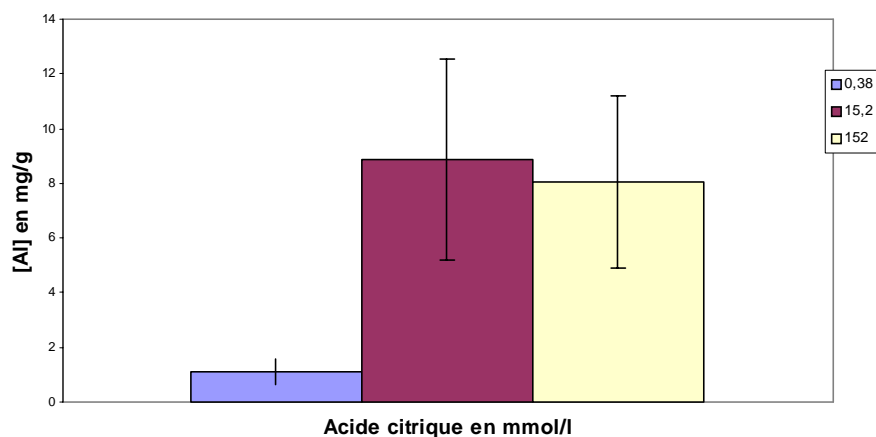
Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration d'acide butyrique sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition.

4. Acide Citrique

4.1. Résultats

Température	Température Ebullition			
	m (mg/g)	SD(mg/g)	n	nb j
0,38 mmol.L ⁻¹	1,098	0,462	6	3
15,2 mmol.L ⁻¹	8,874	3,655	6	3
152 mmol.L ⁻¹	8,032	3,155	6	3

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide citrique sur le relargage de l'aluminium à température d'ébullition



Effet de la concentration d'acide citrique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

4.2. Tests statistiques

Test ANOVA un p=0,0004. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant.

Acide citrique	C2	C3
C1	p=0,0002	p= 0,0006
C2		p=0,6103

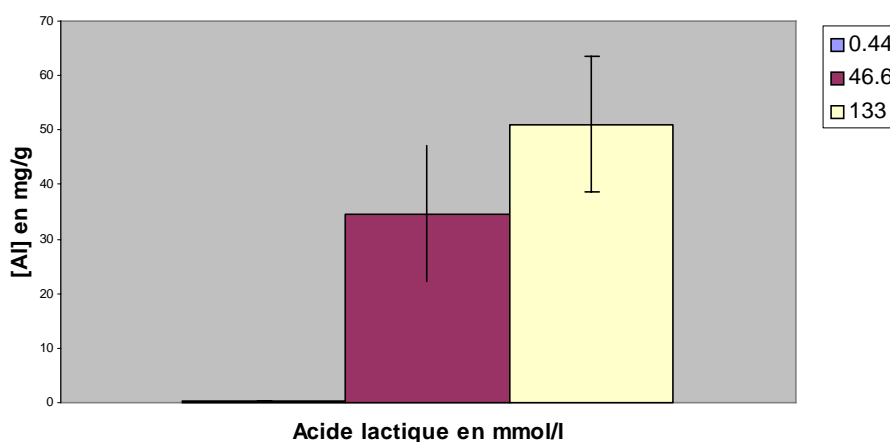
Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration de l'acide citrique sur la mise en solution de l'aluminium à température d'ébullition

5. Acide Lactique

5.1. Résultats

Température Acide lactique	Température ébullition			
	m (mg/g)	SD (mg/g)	N	nb j
0,44mmol.L ⁻¹	0,278	0,046	6	3
46,6mmol.L ⁻¹	34,707	12,364	6	3
133 mmol.L ⁻¹	51,076	24,421	6	3

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide lactique sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition



Effet de la concentration d'acide lactique sur la quantité d'aluminium relarguée à température ébullition

5.2. Tests statistiques

Test ANOVA un p= 0,0002. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant.

Acide lactique	C2	C3
C1	p=0 ,0018	p<0 ,0001
C2		p=0,0930

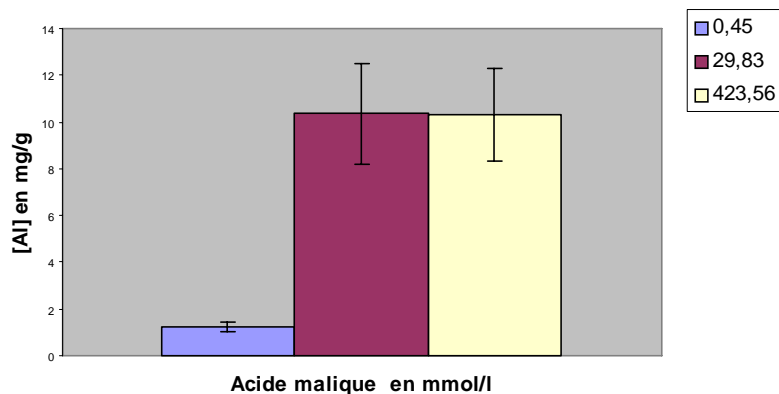
Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration d'acide lactique sur la mise en solution de l'aluminium à température d'ébullition

6. Acide Malique

6.1. Résultats

Température Acide malique	Température ébullition			
	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
0,45mmol.L ⁻¹	1,233	0,203	4	2
29,83mmol.L ⁻¹	10,361	2,164	4	2
423,56mmol.L ⁻¹	10,343	1,978	4	2

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide malique sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition



Effet de la concentration d'acide malique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

6.2. Tests statistiques

Test ANOVA un $p < 0,0001$. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant.

Acide malique	C2	C3
C1	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$
C2		$p = 0,9885$

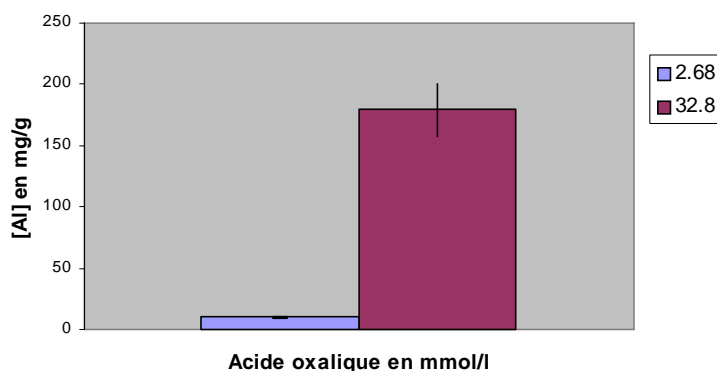
Test PLSD de Fisher à température d'ébullition.

7. Acide Oxalique

7.1. Résultats

Température	Température D'ébullition			
	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
2,68 mmol.L ⁻¹	9,991	0,547	6	3
32,8 mmol.L ⁻¹	179,327	21,367	6	3

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide oxalique sur la mise en solution de l'aluminium à température d'ébullition



Effet de la concentration d'acide oxalique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

7.2. Tests statistiques

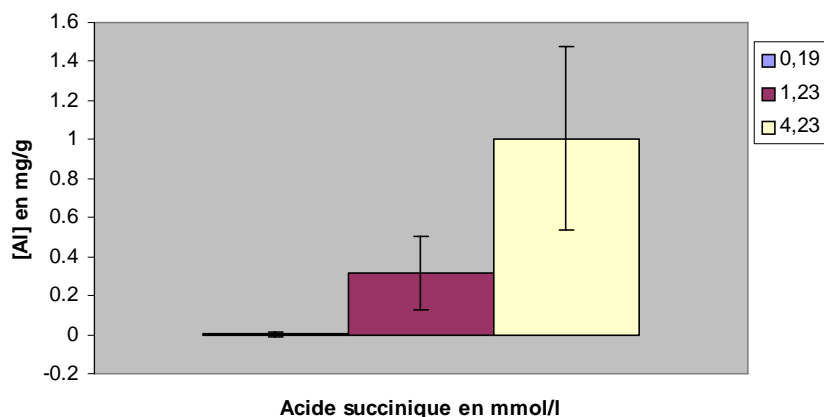
Test ANOVA un $p < 0,0001$.

8. Acide Succinique

8.1. Résultats

Température	Température d'ébullition			
	Acide succinique	m (mg/g)	SD (mg/g)	n
0,19 mmol.L ⁻¹	0,001	0,13	5	3
1,23 mmol.L ⁻¹	0,317	0,188	6	3
4,23 mmol.L ⁻¹	1,005	0,468	6	3

Résultats de l'influence de la concentration de l'acide succinique sur la solubilisation de l'aluminium à température d'ébullition



Effet de la concentration d'acide succinique sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

8.2. Tests statistiques

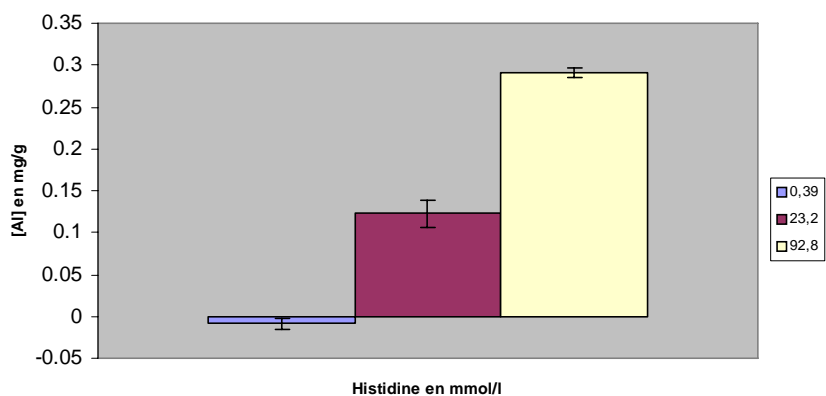
Test ANOVA un p=0,0002 Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant.

Acide succinique	C2	C3
C1	p=0.1061	p<0,0001
C2		p=0,0014

Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration d'acide succinique sur la quantité d'aluminium dissoute à température d'ébullition

9. Histidine

9.1. Résultats



Effet de la concentration de l'histidine sur la quantité d'aluminium relarguée à température d'ébullition

Température Histidine	Température d'ébullition			
	m (mg/g)	SD (mg/g)	n	nb j
0,39 mmol.L ⁻¹	-0,009	0,007	4	2
23,2 mmol.L ⁻¹	0,123	0,016	4	2
92,8 mmol.L ⁻¹	0,291	0,006	4	2

Résultats de l'influence de la concentration de l'histidine sur la mise en solution de l'aluminium à température d'ébullition

9.2. Tests statistiques

Test ANOVA un $p < 0,0001$. Les résultats du test PLSD de Fisher sont indiqués dans le tableau suivant.

Histidine	C2	C3
C1	$p < 0,0001$	$p < 0,0001$
C2		$p < 0,0001$

Test PLSD de Fisher testant l'influence de la concentration en histidine sur la quantité d'aluminium mise en solution à température d'ébullition

Annexe 17

Résultats et tests statistiques d'influence de la température de chélateur

1. Acide acétique

[acide acétique]	m ± SD (ambiante)	m ± SD (ébullition)	n	p student	p anova		
<i>mmol.L⁻¹</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>			<i>température</i>	<i>concentration</i>	<i>température * concentration</i>
0,59	0,285±0,053	0,081±0,081	6	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001
3,99	0,957±0,719	0,765±0,287		0,4851			
12,80	0,115±0,095	2,215±1,016		<0,0001			
74,1	0,006±0,001	19,26±3,36		<0,0001			

Résultats de l'influence de la température sur le relargage d'aluminium par l'acide acétique

2. Acide ascorbique

[acide ascorbique]	m ± SD (ambiante)	m ± SD (ébullition)	n	p student	p anova		
<i>mmol.L⁻¹</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>			<i>température</i>	<i>concentration</i>	<i>température * concentration</i>
0,97	0,005±0,001	0,315±0,012	4	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
6,47	0,002±2,746 E-4	1,887±0,654	4	0,0012			
74,1	0,003±0,001	9,486±1,088	6	<0,0001			

Résultats de l'influence de la température sur le relargage d'aluminium par l'acide ascorbique

3. Acide butyrique

[acide butyrique]	m± SD (ambiante)	m± SD (ébullition)	n	p student	p anova		
<i>mmol.L⁻¹</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>			<i>température</i>	<i>concentration</i>	<i>température * concentration</i>
13,02	0,017±0,007	0,954±0,326	4	0,0012	<0,0001	0,0018	0,0017
74,1	0,005±0,002	5,835±1,077	6	<0,0001			
102,16	0,005±0,003	11,400±5,949	4	0,0087			
295,12	0,006±0,004	3,803±2,218	4	0,0141			

Résultats de l'influence de la température sur le relargage d'aluminium par l'acide butyrique

4. Acide citrique

[acide citrique]	m± SD (ambiante)	m± SD (ébullition)	n	p student	p anova		
<i>mmol.L⁻¹</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>			<i>température</i>	<i>concentration</i>	<i>température* concentration</i>
0,38	0,004±0,002	1,098±0,462	6	0,0002	<0,0001	<0,0001	<0,0001
15,2	0,005±0,002	8,874±3,655		0,0001			
74,1	0,008±0,001	9,992±0,990		<0,0001			
152	0,008±0,004	8,032±3,155		<0,0001			

Résultats de l'influence de la température sur le relargage d'aluminium par l'acide citrique

5. Acide lactique

[acide lactique]	m± SD (ambiante)	m± SD (ébullition)	n	p student	p anova		
<i>mmol.L⁻¹</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>			<i>température</i>	<i>concentration</i>	<i>température* concentration</i>
0,44	0,020±0,002	0,263±0,049	4	<0,0001	<0,0001	0,0061	0,0061
46,6	0,010±0,002	31,522±14,537	4	0,0006			
74,1	0,012±0,002	33,092±4,971	5	<0,0001			
133	0,012±0,001	42,609±25,611	4	0,0034			

Résultats de l'influence de la température sur le relargage d'aluminium par l'acide lactique

6. Acide malique

[acide malique]	m± SD (ambiante)	m± SD (ébullition)	n	p student	p anova		
<i>mmol.L⁻¹</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>			<i>température</i>	<i>concentration</i>	<i>température* concentration</i>
0,45	0,006±0,003	1,233±0,203	4	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
29,83	0,010±0,002	10,361±2,164	4	<0,0001			
74,1	0,008±4,906 E-4	7,779±1,815	5	<0,0001			
423,56	0,014±0,001	10,343±1,978	4	<0,0001			

Résultats de l'influence de la température sur le relargage d'aluminium par l'acide malique

7. Acide oxalique

[acide Oxalique]	m± SD (ambiante)	m± SD (ébullition)	n	p student	p anova		
<i>mmol.L⁻¹</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>			<i>température</i>	<i>concentration</i>	<i>température* concentration</i>
2,68	0,144±0,061	9,991±0,547	6	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
32,8	0,629±0,292	179,327±21,367	6	<0,0001			
74,1	0,471±0,073	213,958±20,958	4	<0,0001			

Résultats de l'influence de la température sur le relargage d'aluminium par l'acide oxalique

8. Acide succinique

[acide succinique]	m± SD (ambiante)	m± SD (ébullition)	n	p student	p anova		
<i>mmol.L⁻¹</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>			<i>température</i>	<i>concentration</i>	<i>température* concentration</i>
0,19	0,003±0,001	0,001±0,013	5	0,7671	<0,0001	<0,0001	<0,0001
1,23	0,002±0,001	0,317±0,188	6	0,0021			
4,23	0,002±0,001	1,005±0,468	6	0,0004			
74,1	0,005±4,308 E-4	3,659±0,351	6	<0,0001			

Résultats de l'influence de la température sur le relargage d'aluminium par l'acide succinique

9. Histidine

[histidine]	m± SD (ambiante)	m± SD (ébullition)	n	p student	p anova		
<i>mmol.L⁻¹</i>	<i>mg/g</i>	<i>mg/g</i>			<i>température</i>	<i>concentration</i>	<i>température* concentration</i>
0,39	0,011±1,464 E-4	-0,009±0,007	4	0,0009	<0,0001	<0,0001	<0,0001
23,2	0,040±0,003	0,123±0,016	4	<0,0001			
74,1	0,014±0,004	0,132±0,016	6	<0,0001			
92,8	0,028±0,005	0,291±0,006	4	<0,0001			

Résultats de l'influence de la température sur le relargage d'aluminium par l'histidine

Annexe 18

Ebullition	Concentration de l'aluminium ($\mu\text{mol.L}^{-1}$)
1	295,7
2	884
3	946,3
4	898
5	1011
6	979,7
7	1048,7
8	926,3
9	1070,7
10	962

Influence de l'acide citrique lors des ébullitions successives dans une casserole en aluminium

Annexe 19

Phreeqc

Exemple de fichier « input » du logiciel Phreeqc, pour le calcul de la solubilité de la Bayerite à 84°C en présence de quantités variables d'acide citrique.

```
DATABASE D:\Documents and Settings\pnortier\Mes documents\Recherche\Al Dissolution in
Food\Phreeqc\Spec_Databases\minteq_v4_mod_am_dat.txt
```

```
TITLE Simulation of aluminium solubility using selected data
```

```
SOLUTION 1
```

```
  pH          7      Charge
  temp      84
  -units    mol/L
```

```
EQUILIBRIUM_PHASES 1
```

```
  Bayerite 0.0 1.0      #
```

```
REACTION 1
```

```
  Citrate 1
  10.0E-3 in 100 steps
```

```
SAVE SOLUTION 2
```

```
USER_GRAPH
```

```
-headings [Cit]T_mmol/L [Al]T_mg/L pH
-chart_title "Solubility"
-axis_scale x_axis 0 10 1
-axis_scale y_axis 0 300 50
-axis_scale sy_axis 3 6 0.5
-axis_titles "[Cit]T mmol/L" "[Al]T mg/L" "pH"
-initial_solutions false
-connect_simulations true
-start
10 graph_x tot("Citrate")*1000
20 graph_y tot("Al")*27*1000      # Soluble aluminum in mg/L
30 graph_sy -la("H+")
-end
```

```
END
```

Phreeqc est un logiciel de calcul d'équilibres en solution aqueuse développé et distribué par D. Parkhurst et al. à l'United States Geological Survey.

URL : <http://www.geo.vu.nl/users/posv/phreeqc/index.html>

Annexe 20

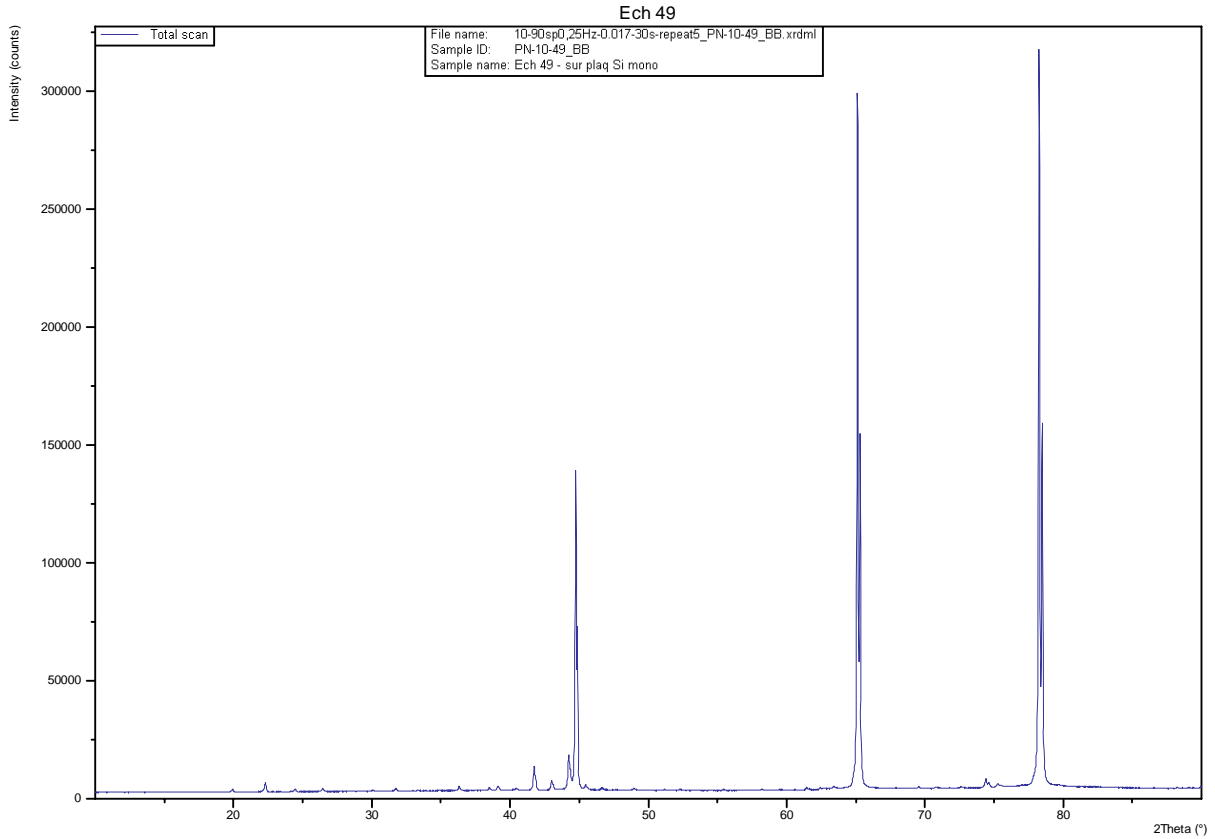
Identification de l'échantillon	Produit	[C] de Complexant mol.L ⁻¹	t de manip. min	V de pompe tr/min	T °C	Al dissout mg.L ⁻¹	Profils de pH			Vol de (ml)	Conditions	Conditions particulières (prétraitement) Type	Durée (min)
							pH au début de manip.	pH en cours de manip.	pH à la fin de manip.				
1	Eau	0	0	0	20	0.0017	5.26	—	—	275	Blanc	—	—
2	Eau	0	10	200	20	0.0019	5.26	5.40	6.26	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
3	Eau	0	30	200	20	0.0017	5.19	6.21	6.24	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
4	Eau	0	60	200	20	0.0017	5.30	6.15	6.25	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
5	Eau	0	300	200	20	0.0061	5.13	6.70	6.80	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
14	Acide citrique	1.00E-03	10	20	20	0.0105; <0.02	3.28	3.25	3.28	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
6	Acide citrique	1.00E-03	10	200	20	0.115; 0.12; 0.140	3.16	3.20	3.28	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
18	Acide citrique	1.00E-03	10	400	20	0.029	3.3	3.3	3.3	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
15	Acide citrique	1.00E-03	30	20	20	0.0076; <0.02	3.28	3.29	3.29	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
7	Acide citrique	1.00E-03	30	200	20	0.017; <=0.02	3.27	3.27	3.28	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
19	Acide citrique	1.00E-03	30	400	20	0.042	3.28	3.28	3.28	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
16	Acide citrique	1.00E-03	60	20	20	0.023; <0.02	3.3	3.3	3.3	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
8	Acide citrique	1.00E-03	60	200	20	0.017; <=0.02	3.28	3.28	3.28	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
20	Acide citrique	1.00E-03	60	400	20	0.022	3.22	3.22	3.22	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
17	Acide citrique	1.00E-03	300	20	20	0.025; 0.027	3.27	3.28	3.28	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
9	Acide citrique	1.00E-03	300	200	20	0.13; 0.12; 0.147	3.27	3.29	3.29	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
21	Acide citrique	1.00E-03	300	400	20	0.035	3.23	3.23	3.22	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
10	Acide citrique	3.00E-03	10	200	20	0.0077; <0.02	2.90	2.90	2.90	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
11	Acide citrique	3.00E-03	30	200	20	0.0087; <0.02	2.90	2.90	2.90	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
12	Acide citrique	3.00E-03	60	200	20	0.0155; <=0.02	2.90	2.91	2.90	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
13	Acide citrique	3.00E-03	300	200	20	0.025; 0.027	2.91	2.91	2.90	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
66	Acide citrique	5.00E-04	60	200	51	0.054	3.55	3.55	3.55	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
62	Acide citrique	1.00E-03	10	200	51	0.098; 0.109	3.22	3.22	3.22	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
63	Acide citrique	1.00E-03	30	200	51	0.044; 0.050	3.22	3.22	3.22	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
64	Acide citrique	1.00E-03	60	200	51	0.047; 0.063	3.22	3.22	3.22	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
65	Acide citrique	1.00E-03	300	200	51	5; 5.75	3.33	3.33	3.33	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
67	Acide citrique	2.00E-03	60	200	51	0.073	3.1	3.1	3.1	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
68	Acide citrique	4.00E-03	60	200	51	0.036	2.88	2.89	2.89	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
34	Eau	0	10	200	84	0.017	5.51	5.50	5.53	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
35	Eau	0	30	200	84	0.025	5.53	5.52	5.55	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
36	Eau	0	60	200	84	0.0093	5.71	5.73	5.75	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
37	Eau	0	300	200	84	0.0083	5.57	5.96	6.04	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
69	Acide citrique	5.00E-04	60	200	84	11.2	3.55	3.53	3.55	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
30	Acide citrique	1.00E-03	10	20	84	0.63	3.25	3.20	3.17	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
22	Acide citrique	1.00E-03	10	200	84	0.78	3.31	3.27	3.22	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—

28	Acide citrique	1.00E-03	10	400	84	0.3	3.29	3.23	3.22	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
31	Acide citrique	1.00E-03	30	20	84	4	3.22	3.12	3.17	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
23	Acide citrique	1.00E-03	30	200	84	3.8	3.25	3.25	3.28	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
27	Acide citrique	1.00E-03	30	400	84	4.2	3.29	3.29	3.29	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
32	Acide citrique	1.00E-03	60	20	84	9.8	3.15	3.12	3.18	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
24	Acide citrique	1.00E-03	60	200	84	9.3	3.23	3.23	3.33	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
26	Acide citrique	1.00E-03	60	400	84	9.7	3.27	3.22	3.27	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
33	Acide citrique	1.00E-03	300	20	84	44	3.22	3.49	3.83	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
25	Acide citrique	1.00E-03	300	200	84	45	3.21	3.27	3.27	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
29	Acide citrique	1.00E-03	300	400	84	46	3.22	4.72	3.84	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
70	Acide citrique	2.00E-03	60	200	84	8.8	3.1	3.1	3.1	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
38	Acide citrique	3.00E-03	10	200	84	0.27	2.93	2.91	2.84	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
42	Acide citrique	3.00E-03	10	400	84	1	2.98	2.86	2.82	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
39	Acide citrique	3.00E-03	30	200	84	3.3	2.92	2.83	2.91	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
43	Acide citrique	3.00E-03	30	400	84	3.6	2.92	2.92	2.92	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
40	Acide citrique	3.00E-03	60	200	84	8.2	2.92	2.84	2.91	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
44	Acide citrique	3.00E-03	60	400	84	7.6	2.92	2.95	2.96	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
41	Acide citrique	3.00E-03	300	200	84	47	2.91	2.92	2.98	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
45	Acide citrique	3.00E-03	300	400	84	47	2.92	2.94	3.01	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
71	Acide citrique	4.00E-03	60	200	84	8	2.83	2.81	2.81	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
46	Acide citrique	1.00E-02	10	400	84	0.205	2.52	2.57	2.57	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
50	Acide citrique	1.00E-02	10	400	84	0.435	2.52	2.52	2.51	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	l'eau désionisée froide, T à 20°C	300
54	Acide citrique	1.00E-02	10	400	84	0.355	2.62	2.67	2.68	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	300
58	Citrate,Na3	1.00E-02	10	400	84	38	8.18	8.25	8.29	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
47	Acide citrique	1.00E-02	30	400	84	2.6	2.52	2.54	2.57	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
51	Acide citrique	1.00E-02	30	400	84	2.65	2.59	2.51	2.52	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	l'eau désionisée froide, T à 20°C	300
55	Acide citrique	1.00E-02	30	400	84	0.13	2.67	2.68	2.69	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	300
59	Citrate,Na3	1.00E-02	30	400	84	82	8.17	8.29	8.35	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
48	Acide citrique	1.00E-02	60	400	84	7	2.52	2.53	2.58	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
52	Acide citrique	1.00E-02	60	400	84	6.2	2.45	2.43	2.45	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	l'eau désionisée froide, T à 20°C	300
56	Acide citrique	1.00E-02	60	400	84	0.125	2.67	2.69	2.69	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	300
60	Citrate,Na3	1.00E-02	60	400	84	150	8.1	8.35	8.35	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
49	Acide citrique	1.00E-02	300	400	84	46.5	2.52	2.59	2.68	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	—	—
53	Acide citrique	1.00E-02	300	400	84	46	2.45	2.55	2.59	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	l'eau désionisée froide, T à 20°C	300
72	Acide citrique	1.00E-02	300	400	84	13	2.54	2.48	2.46	275	Al en rouleau à 37.5 cm²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	15

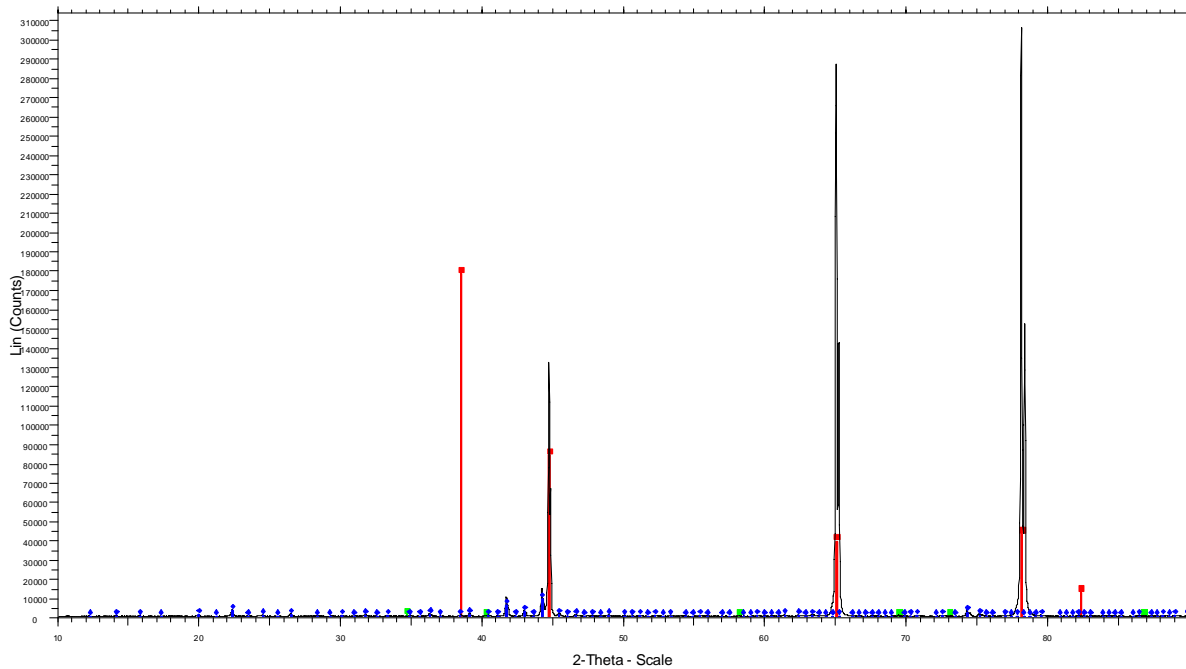
73	Acide citrique	1.00E-02	300	400	84	6.6	2.52	2.48	2.48	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	30
74	Acide citrique	1.00E-02	300	400	84	7	2.52	2.49	2.5	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	60
57	Acide citrique	1.00E-02	300	400	84	1.1	2.51	2.56	2.56	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	300
81	Acide citrique	1.00E-02	300	400	100	3.5	2.57	2.57	2.57	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	300
82	Acide citrique	1.00E-02	300	400	100	2.9	2.57	2.57	2.57	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	300
61	Citrate,Na3	1.00E-02	300	400	84	240	8.12	8.26	8.22	275	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
75	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Al en rouleau à 37.5 cm ²	—	—
77	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Al en rouleau à 37.5 cm ²	l'eau désionisée froide, T à 20°C	300
79	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	Al en rouleau à 37.5 cm ²	l'eau désionisée presque bouillante, T à 93,6°C	300

Annexe 21

Les spectres

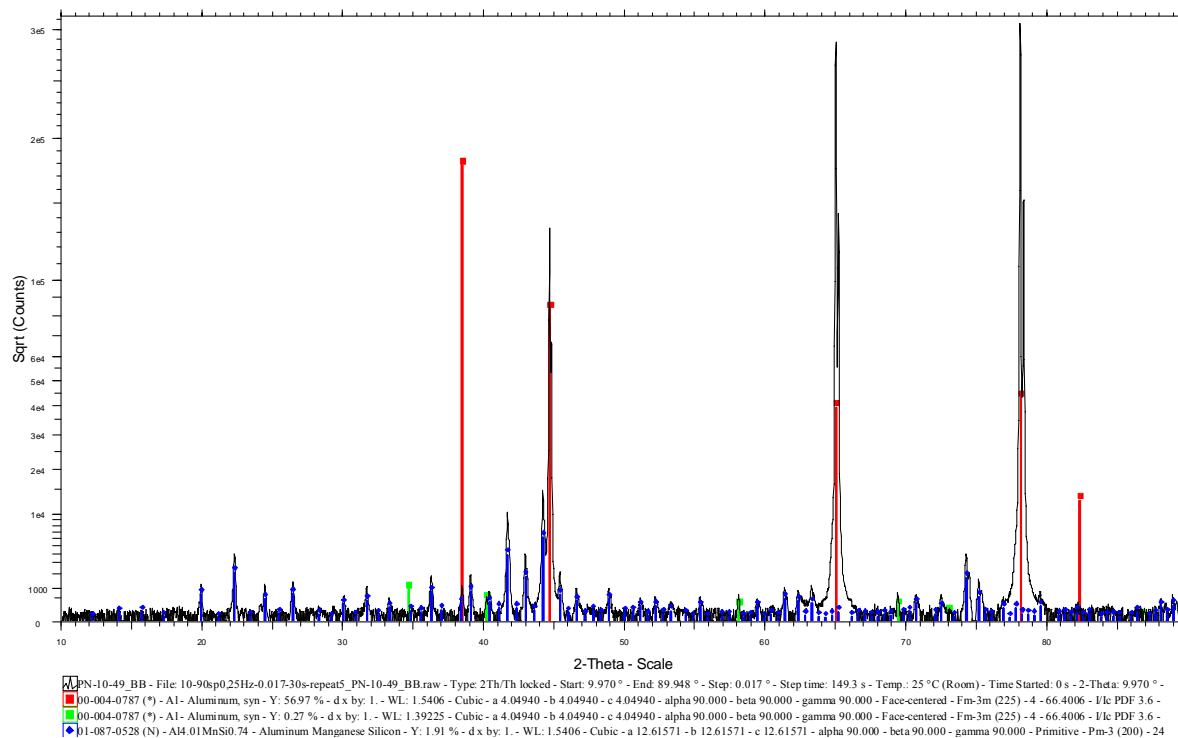


Ech 49

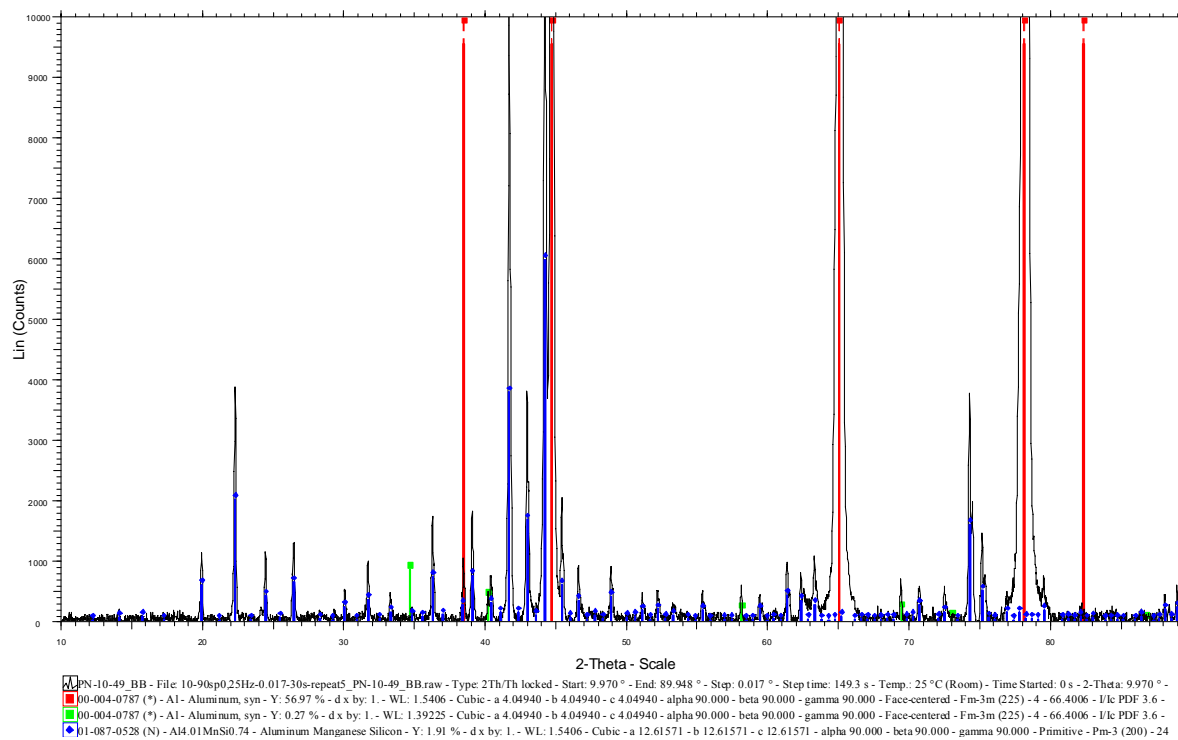


PN-10-49_BB - File: 10-90sp0.25Hz-0.017-30s-repeat5_PN-10-49_BB raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 9.970 ° - End: 89.948 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 149.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 9.970 °
00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 56.97 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/k: PDF 3.6 -
00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 0.27 % - d x by: 1. - WL: 1.39225 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/k: PDF 3.6 -
01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 2.86 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61571 - b 12.61571 - c 12.61571 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24

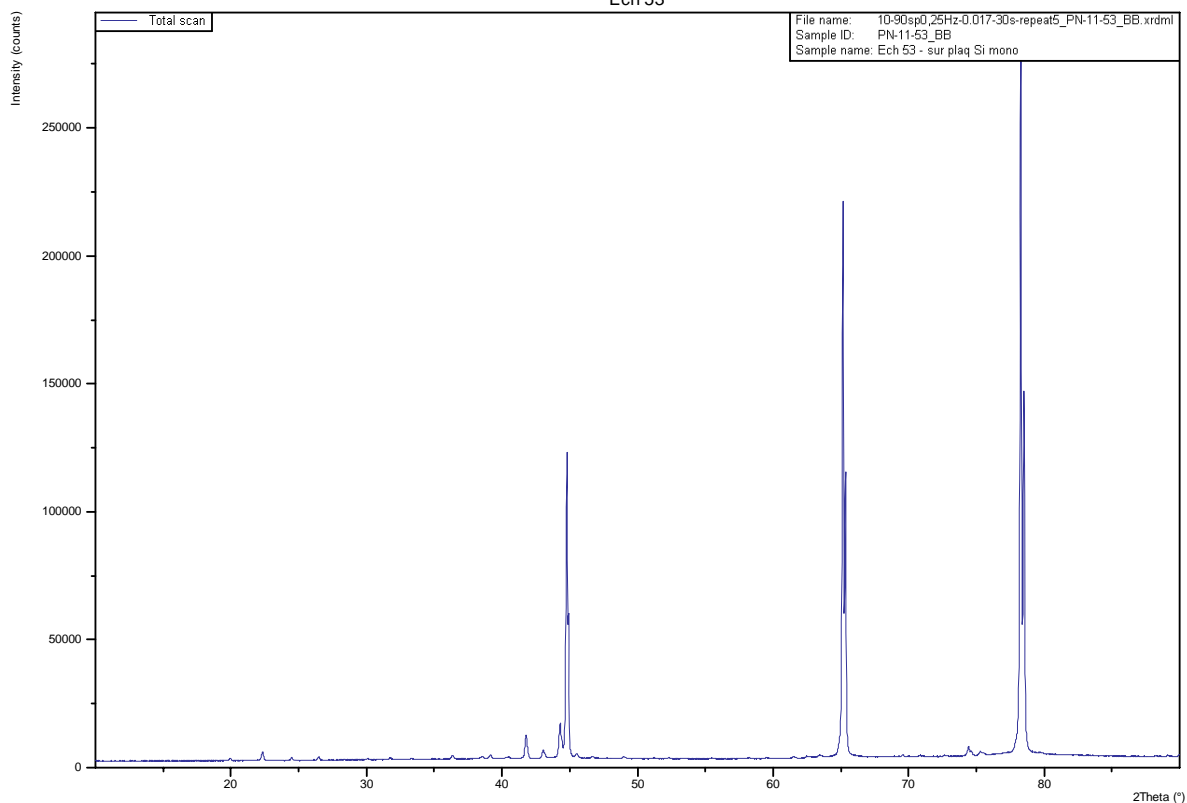
Ech 49



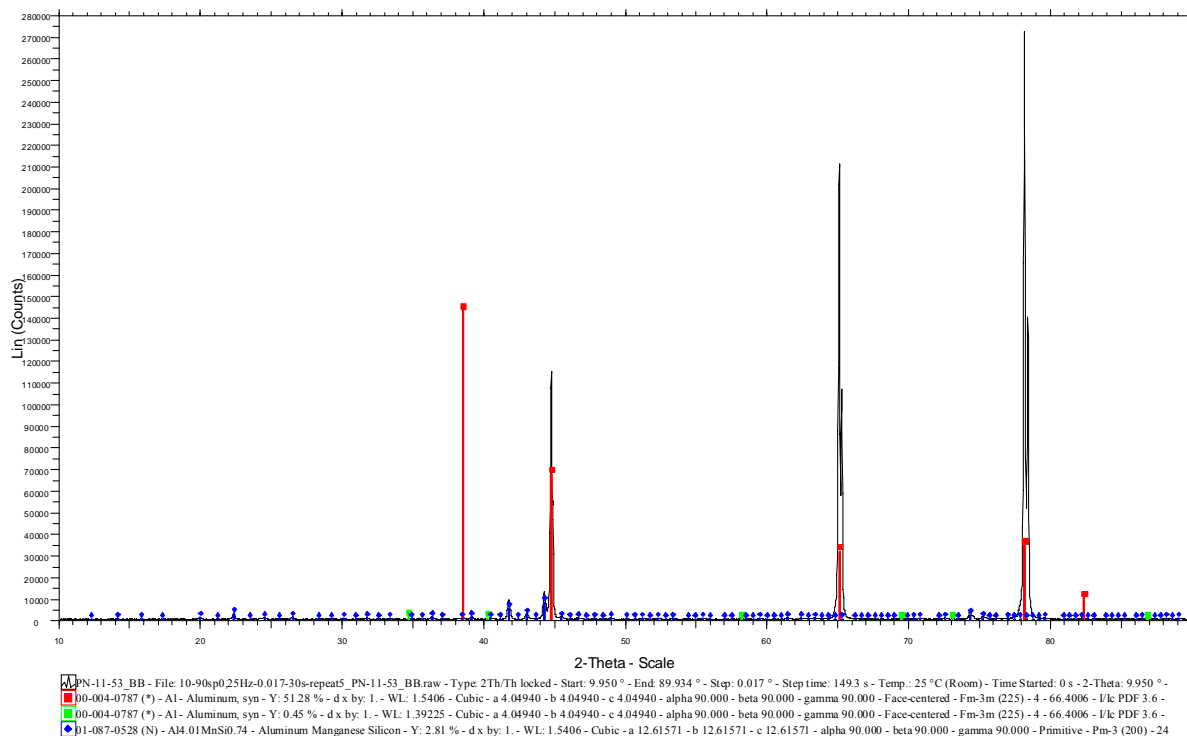
Ech 49



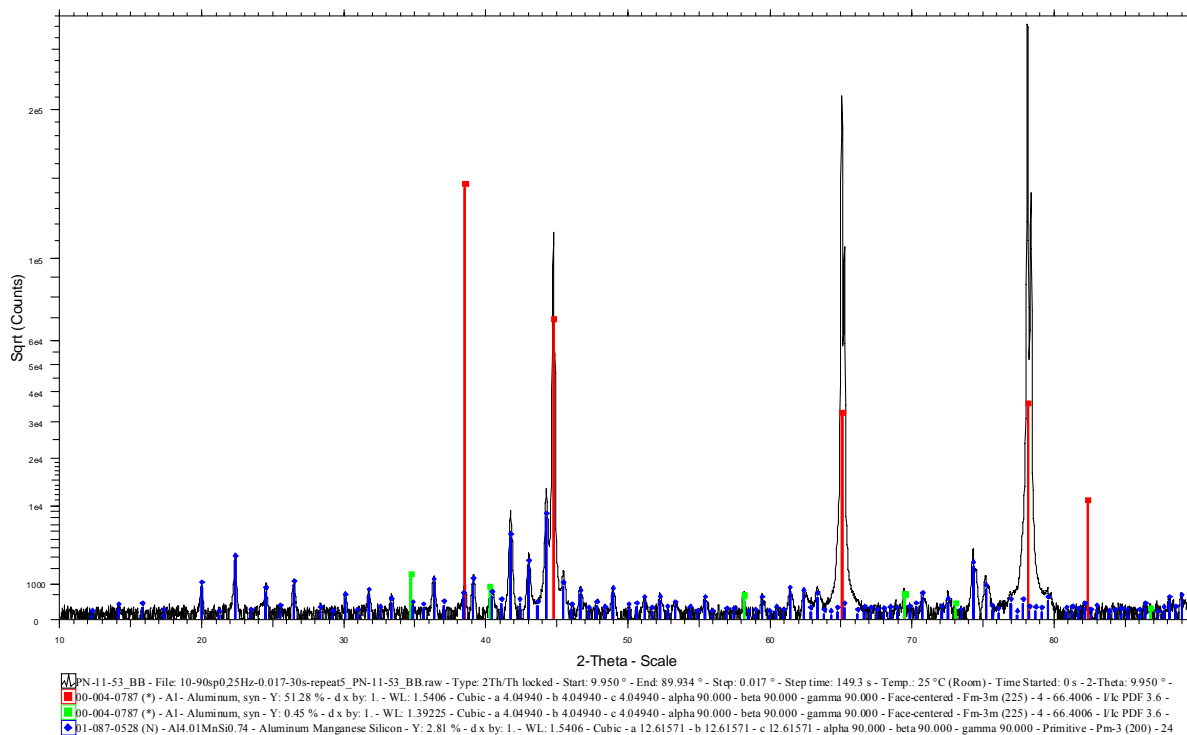
Ech 53



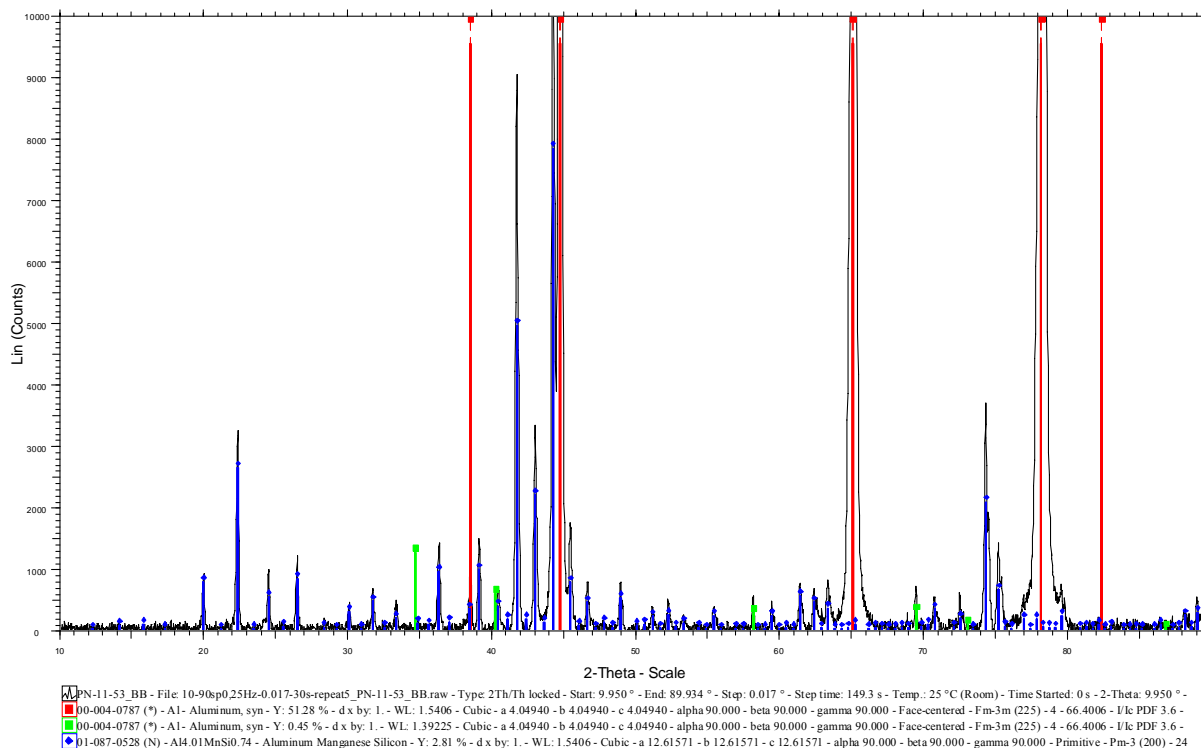
Ech 53

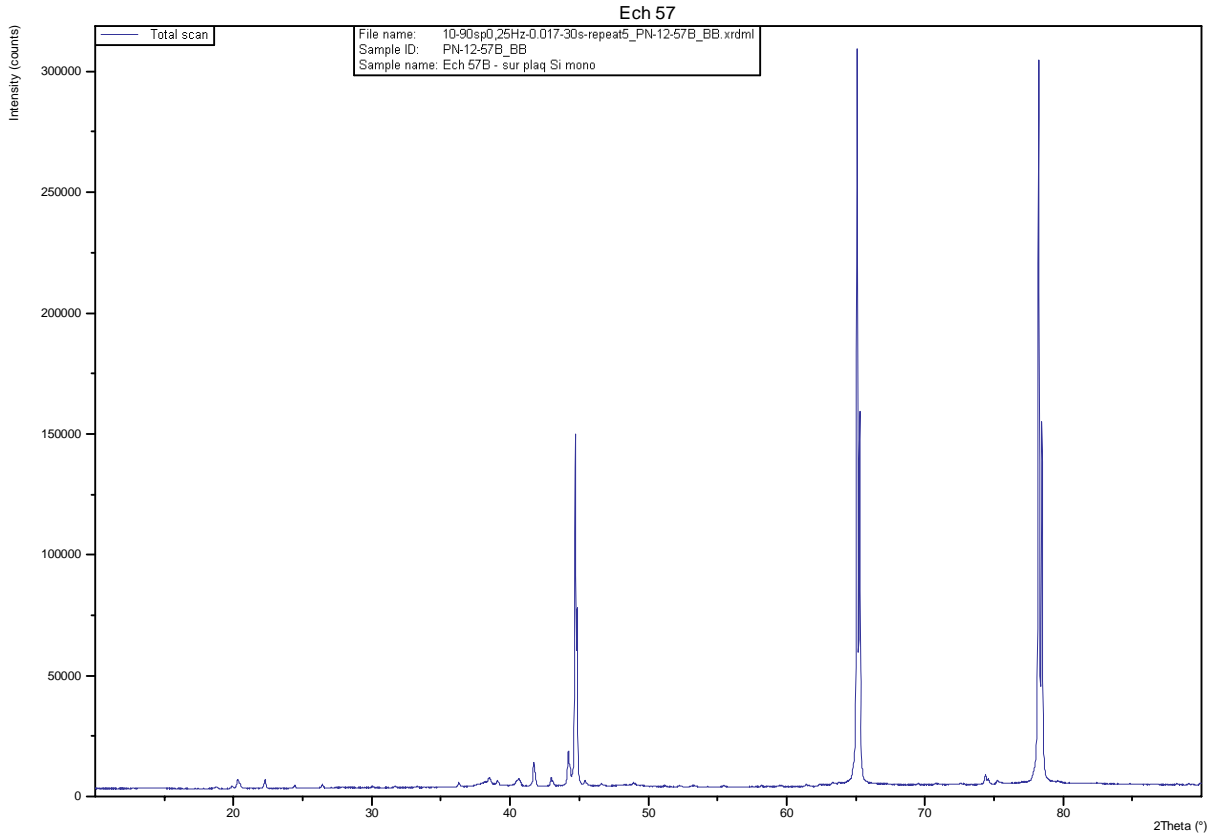


Ech 53

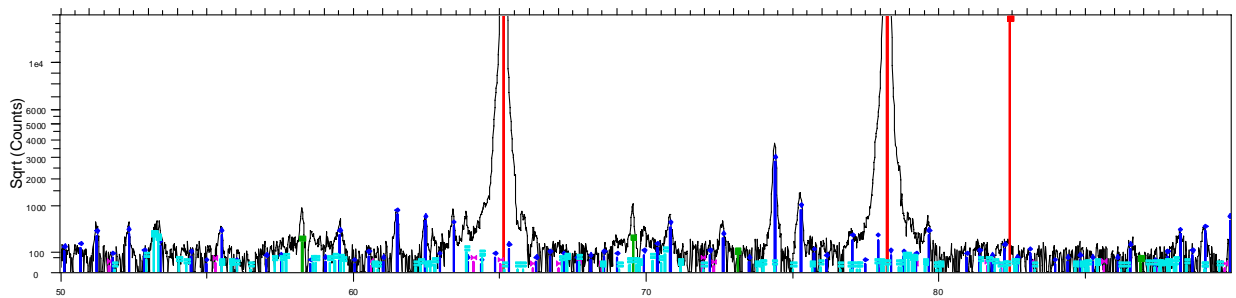
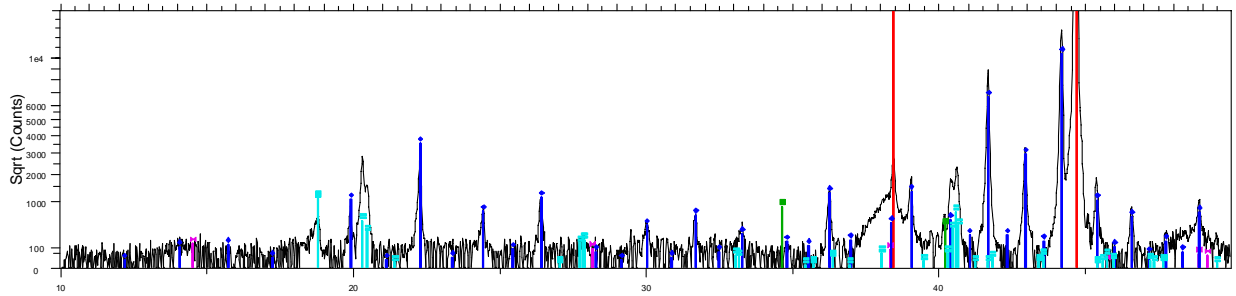


Ech 53



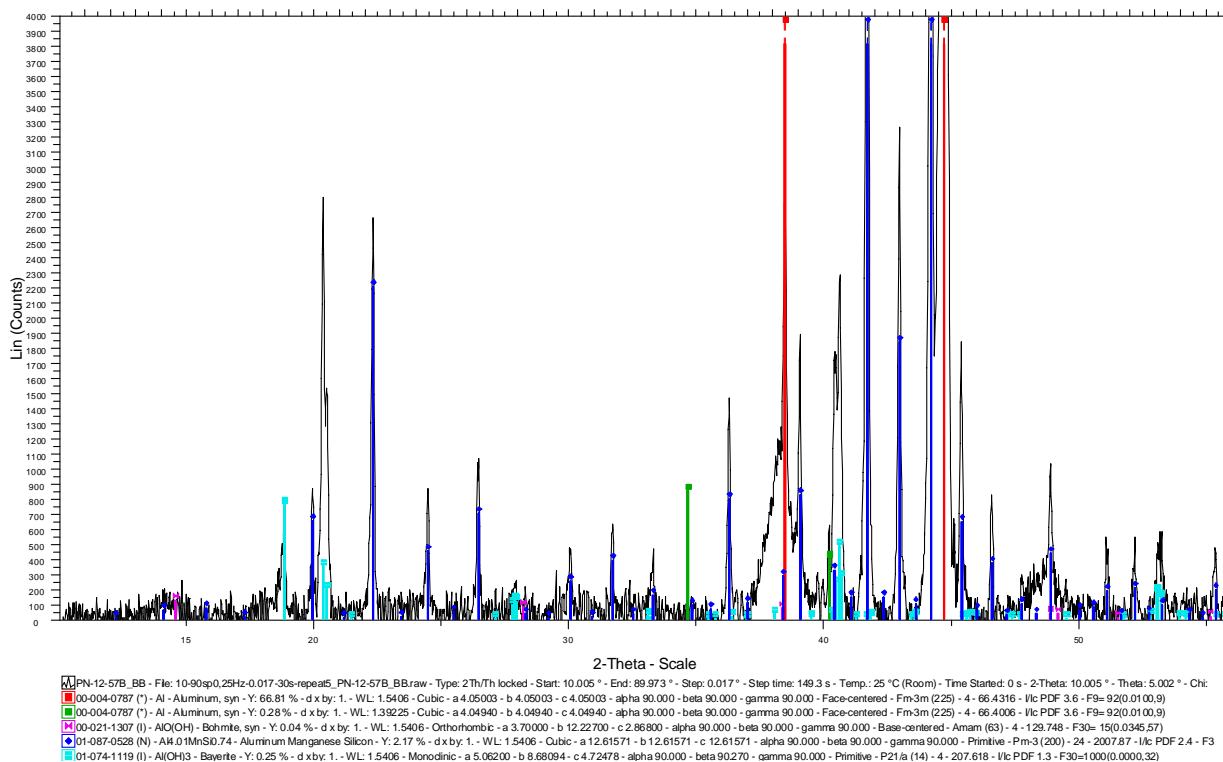


ech 57

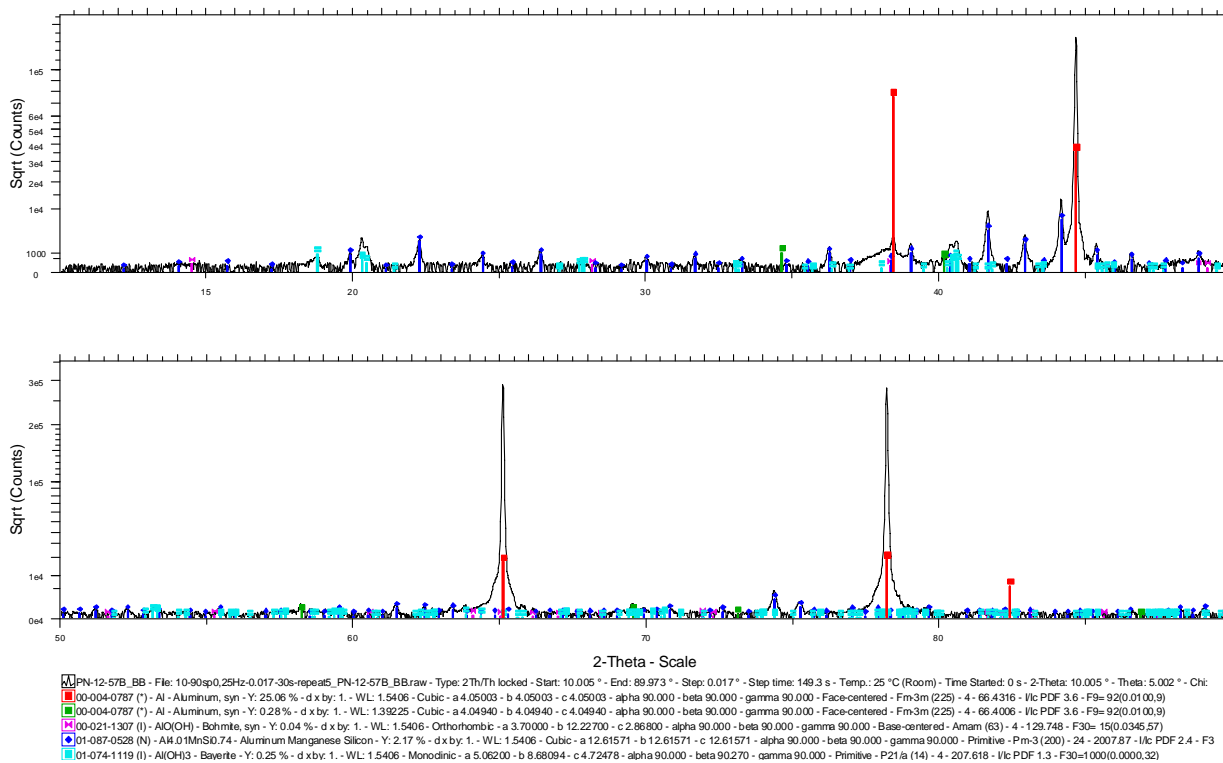


PN-12-57B_BB - File: 10-90sp0.25Hz-0.017-30s-repeat5_PN-12-57B_BB.raw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.005 ° - End: 89.973 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 149.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.005 ° - Theta: 5.002 ° - Chi: 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 66.81 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.05003 - b 4.05003 - c 4.05003 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66 4316 - I/c PDF 3.6 - F9= 92(0.0100.9) 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 0.28 % - d x by: 1. - WL: 1.39225 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66 4006 - I/c PDF 3.6 - F9= 92(0.0100.9) 00-021-1307 (I) - Al(OH) - Boehmite, syn - Y: 0.04 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 3.70000 - b 12.22700 - c 2.86800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amam (63) - 4 - 129.748 - F30= 15(0.0345.57) 01-087-0528 (N) - AM.01MnSO.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 3.46 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61571 - b 12.61571 - c 12.61571 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2007.87 - I/c PDF 2.4 - F3 01-074-1119 (I) - Al(OH)3 - Baverite - Y: 0.36 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.06200 - b 8.68094 - c 4.72476 - alpha 90.000 - beta 90.270 - gamma 90.000 - Primitive - P21/a (14) - 4 - 207.618 - I/c PDF 1.3 - F30=1000(0.0000.32)

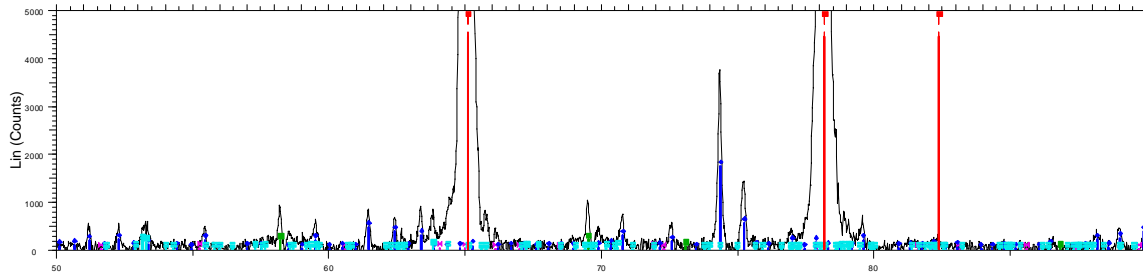
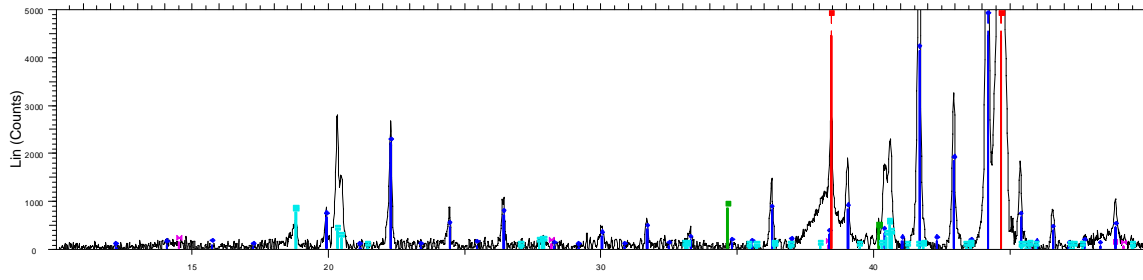
ech 57



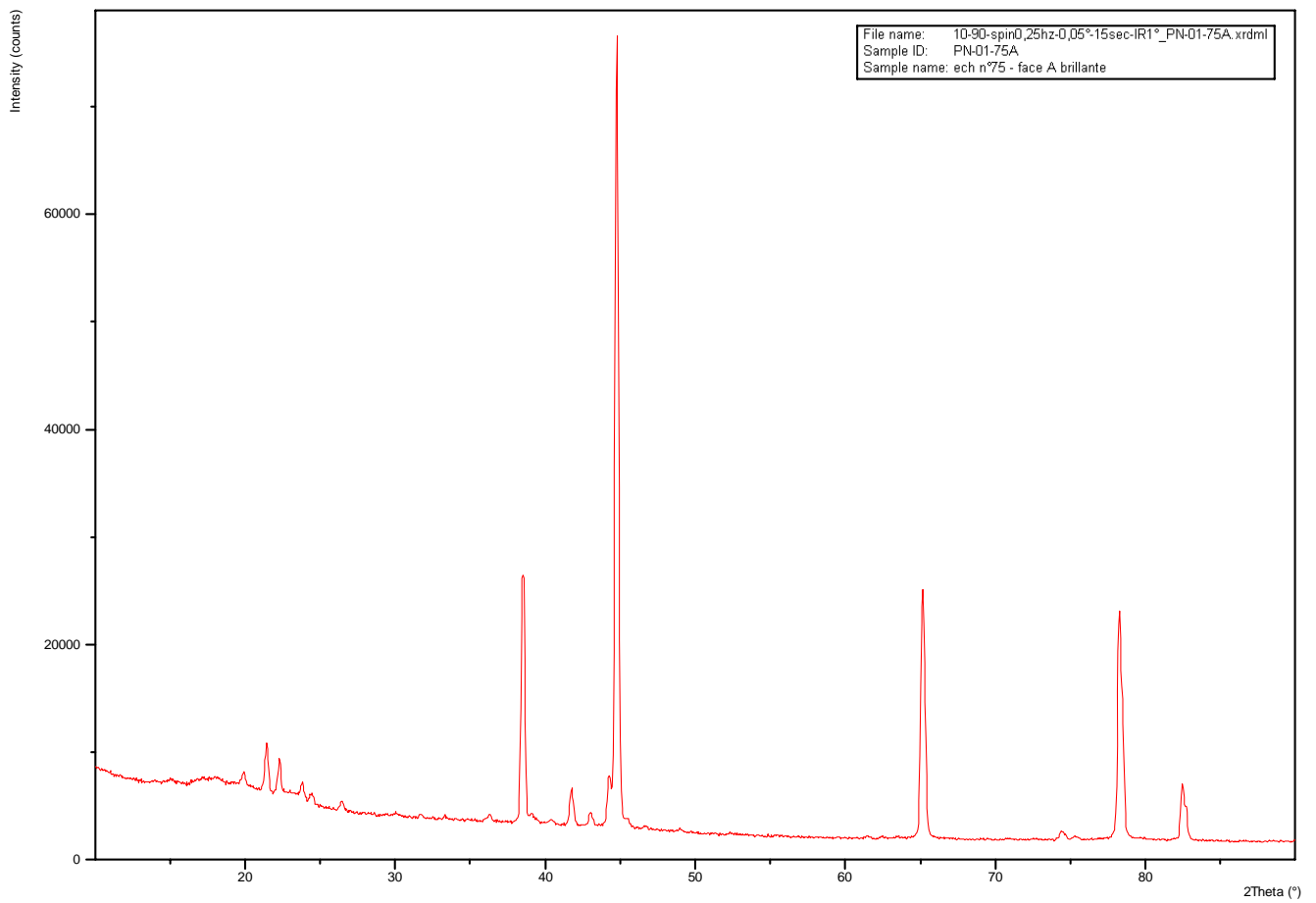
ech 57

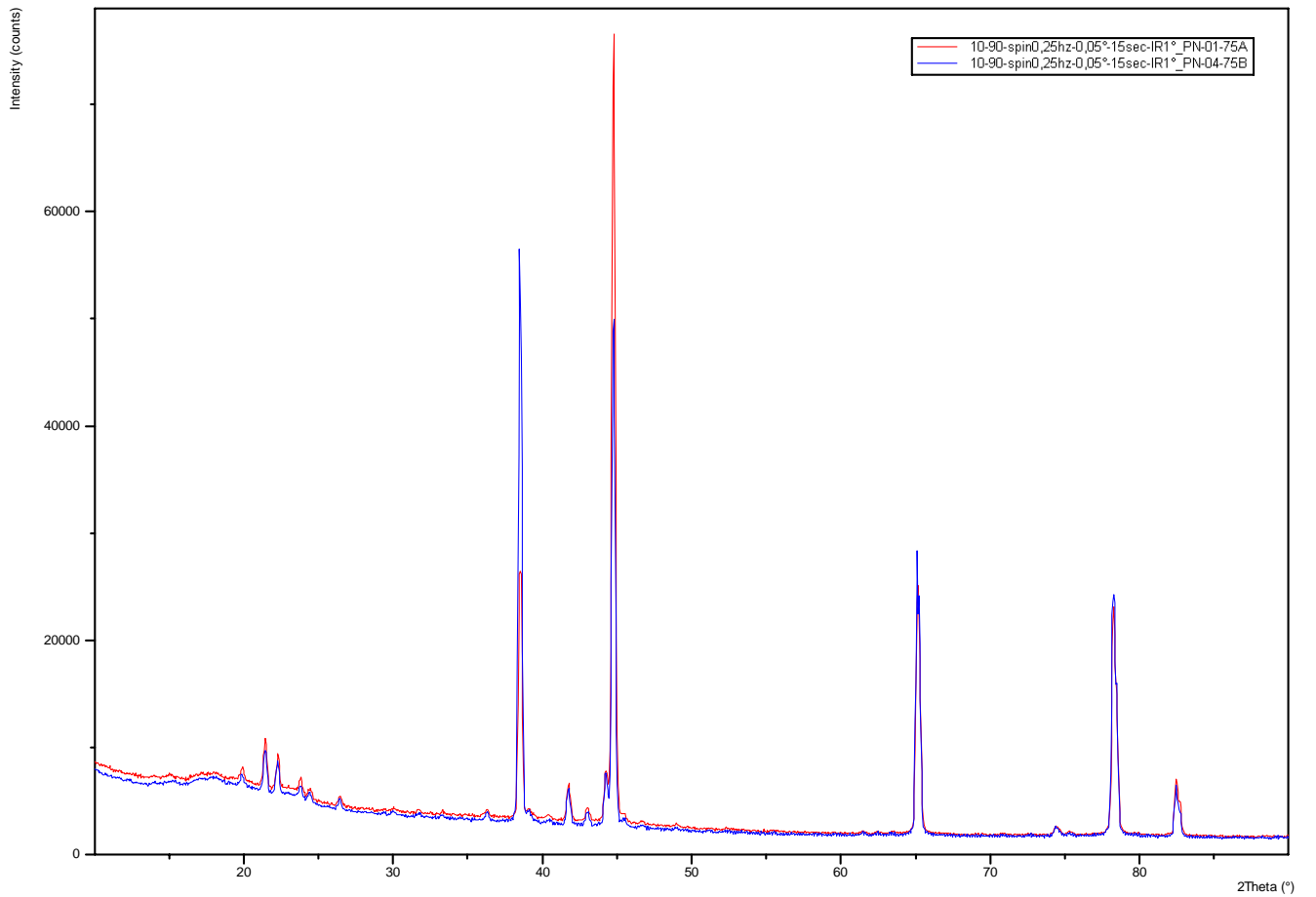
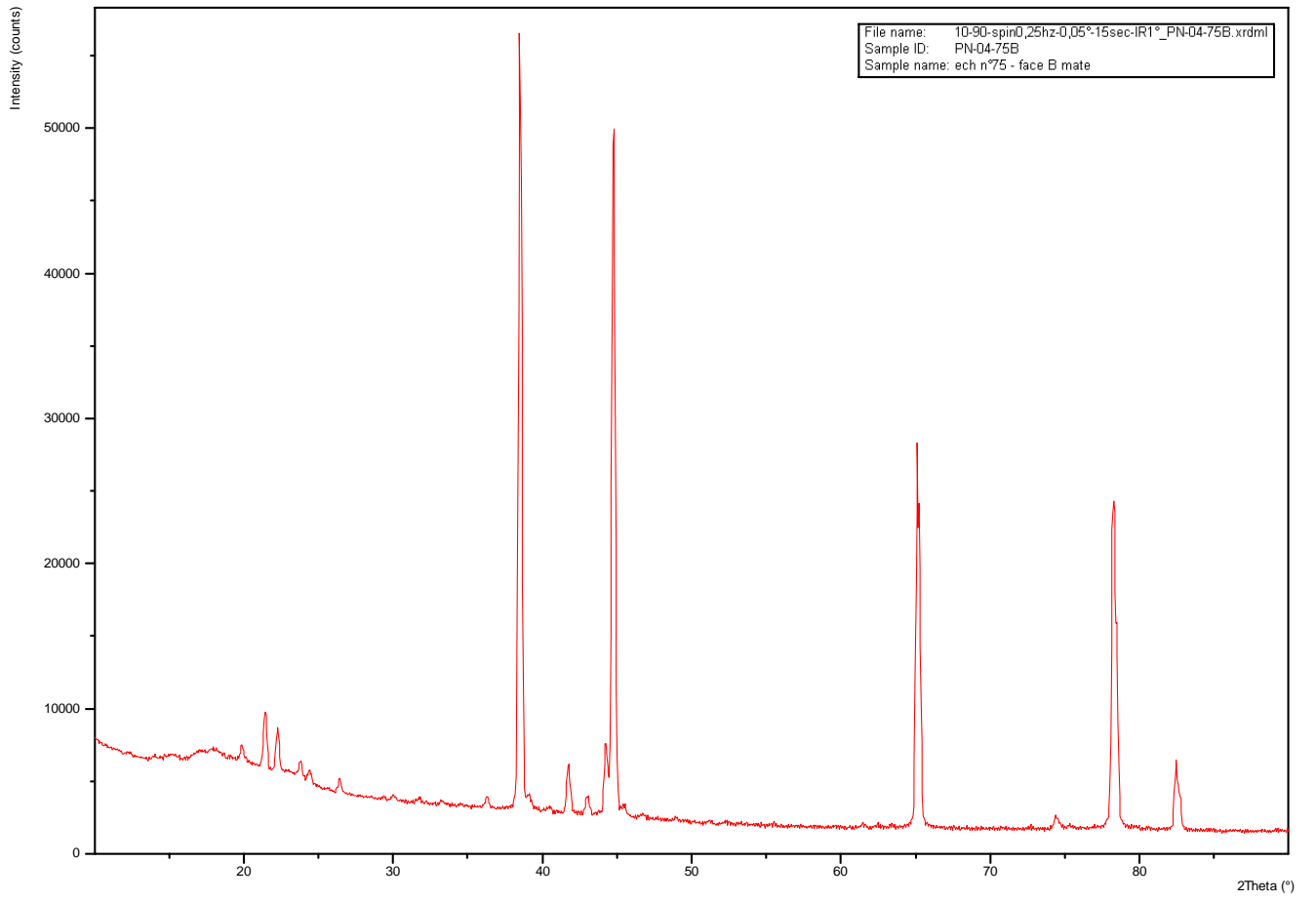


ech 57

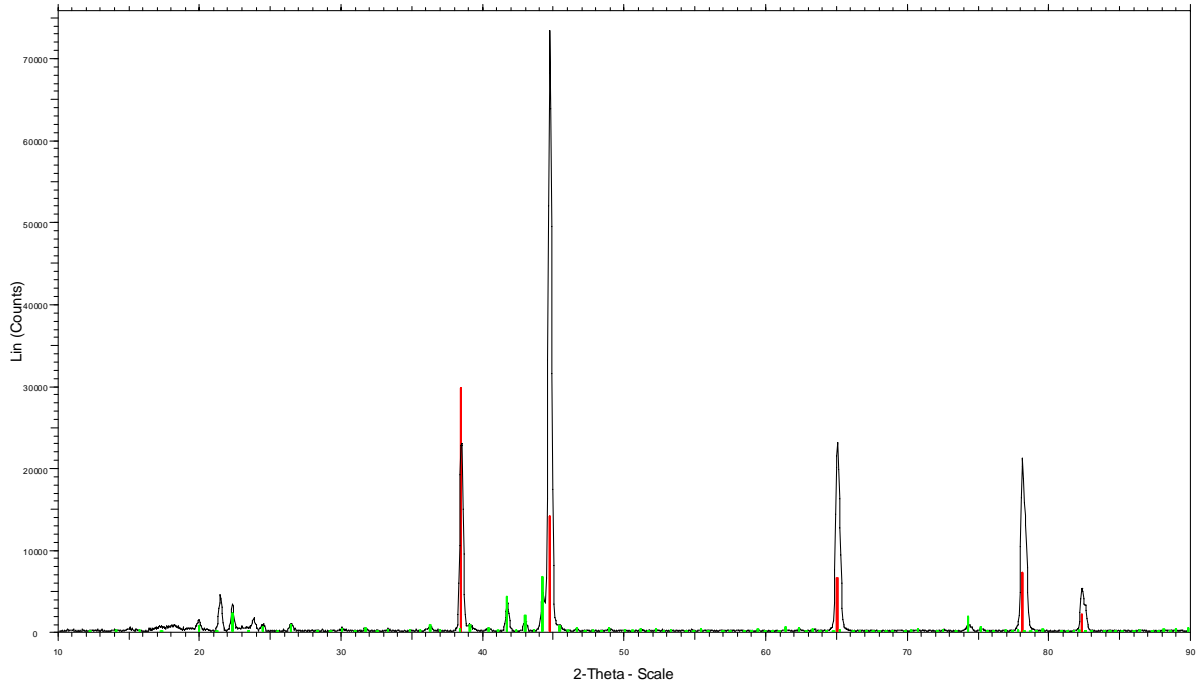


PN-12-57B_BB - File: 10-90sp0.25hz-0.017-30s-repeat5_PN-12-57B_BBraw - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.005 ° - End: 89.973 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 149.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.005 ° - Theta: 5.002 ° - Chi: 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 25.06 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.05003 - b 4.05003 - c 4.05003 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4316 - I/c PDF 3.6 - F3= 920(0.0100.9)
00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 0.28 % - d x by: 1 - WL: 1.39225 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F3= 920(0.0100.9)
00-021-1307 (I) - Al(OH)₃ - Bohemia, syn - Y: 0.04 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 3.70000 - b 12.22700 - c 2.86800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amam (83) - 4 - 123.748 - F3= 150(0.0345.57)
01-087-0528 (N) - Al_{0.01}Mn_{0.74} - Aluminum Manganese Silicon - Y: 2.17 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61571 - b 12.61571 - c 12.61571 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2007.87 - I/c PDF 2.4 - F3
01-074-1119 (I) - Al(OH)₃ - Bavaria - Y: 0.25 % - d x by: 1 - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.06200 - b 8.68094 - c 4.72478 - alpha 90.000 - beta 90.270 - gamma 90.000 - Primitive - P21/a (14) - 4 - 207.618 - I/c PDF 1.3 - F3=1000(0.0000.32)



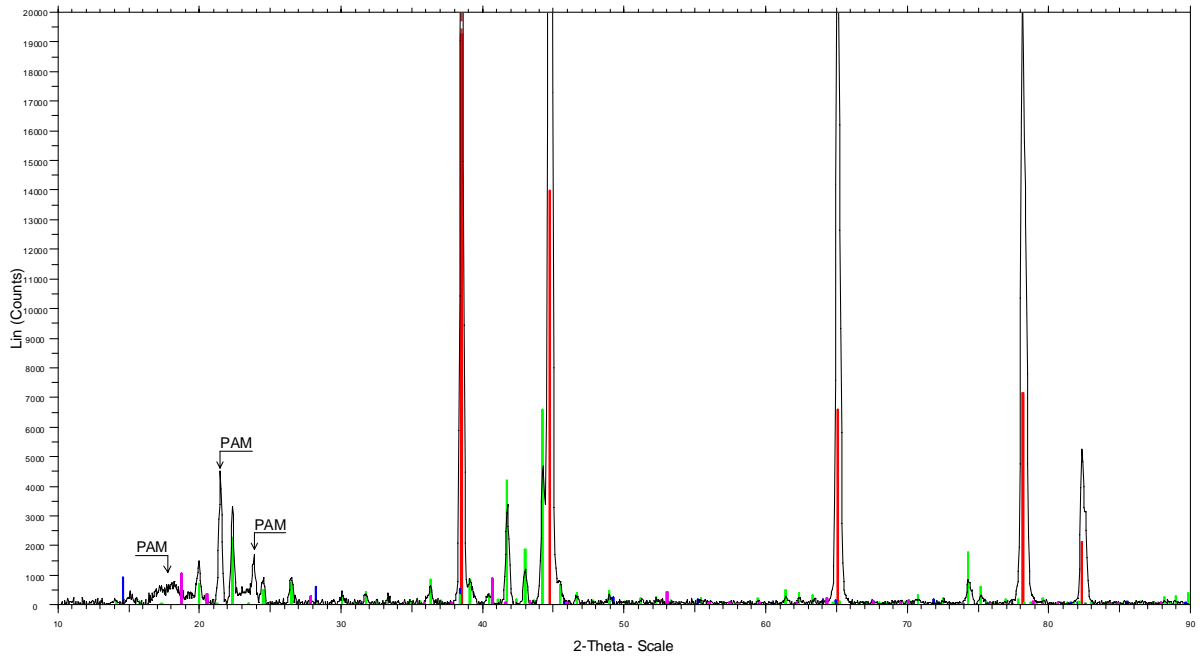


PN-01-75A



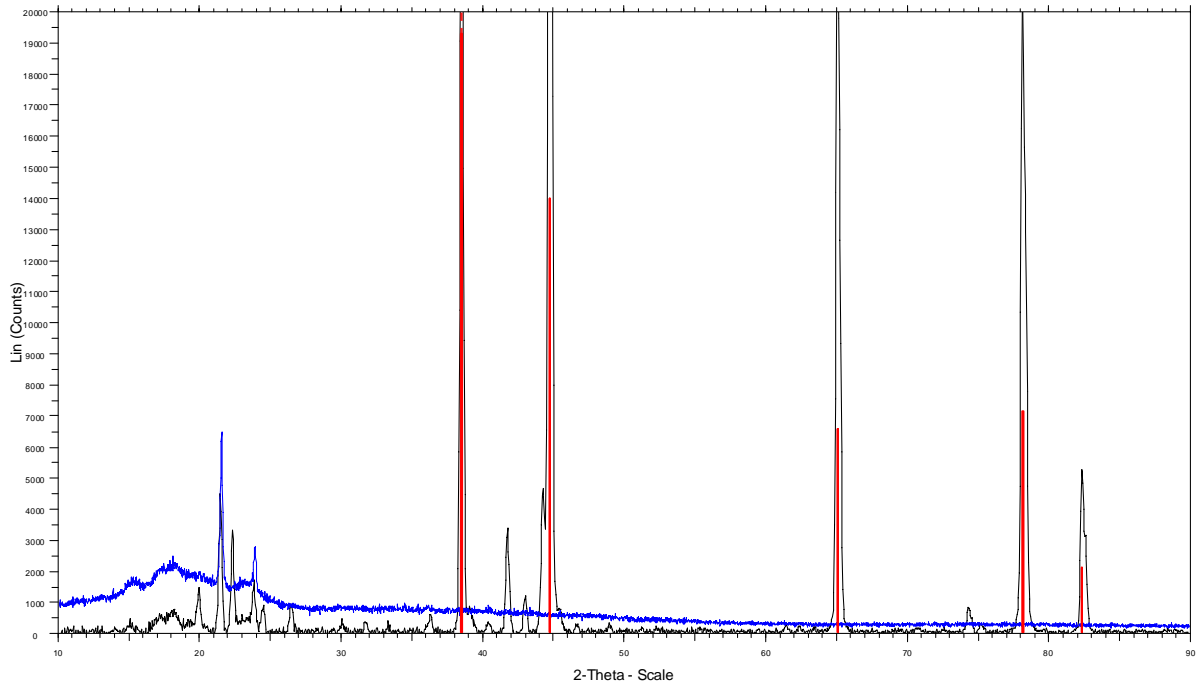
File: 10-90-spi0.25hz-0.05-15sec-IR1*_PN-01-75A.raw - PN-01-75A - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - C 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 38.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - S-O 75.0 % - 01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 8.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c

PN-01-75A



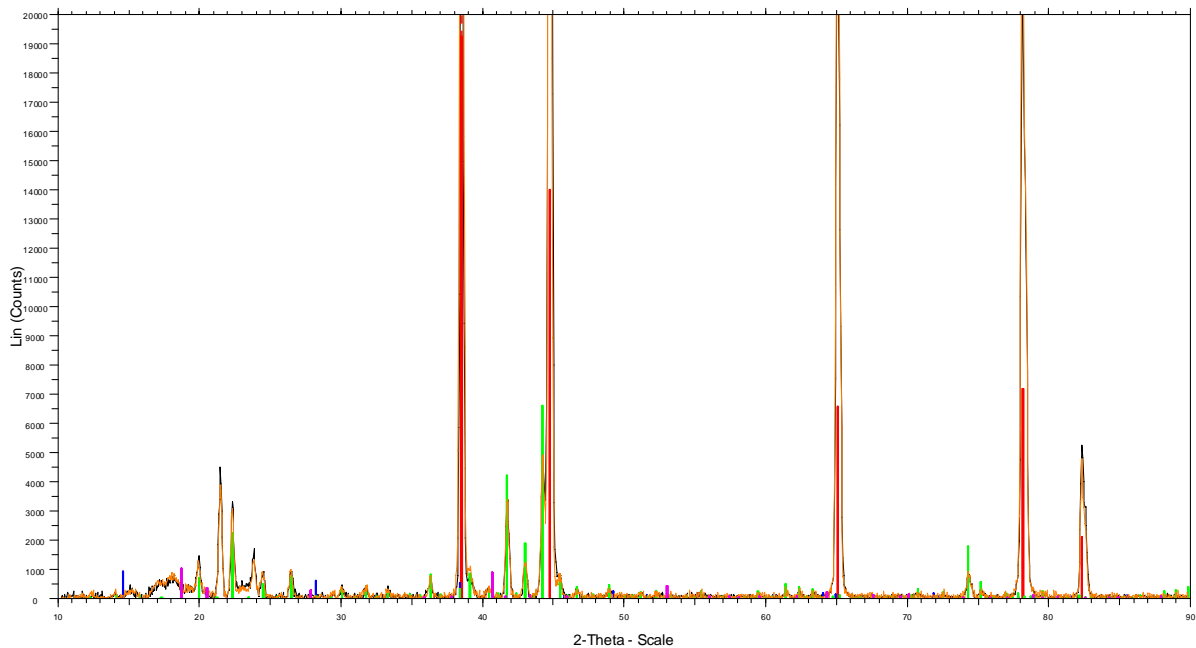
File: 10-90-spi0.25hz-0.05-15sec-IR1*_PN-01-75A.raw - PN-01-75A - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - C 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 38.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F9= 92(0.0100 00-021-1307 (I) - Al(OH) - Boehmite, syn - Y: 1.16 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 3.70000 - b 12.22700 - c 2.86800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amam (63) - 4 - 129.748 - F3= 150(0.0345 01-077-0250 (I) - Al(OH)3 - Bayerite - Y: 1.31 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.01000 - b 8.68000 - c 4.76000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - C2m (12) - 4 - 206.997 - I/c PDF 1.6 - F29=134(0.00 01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 8.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c

PN-01-75A

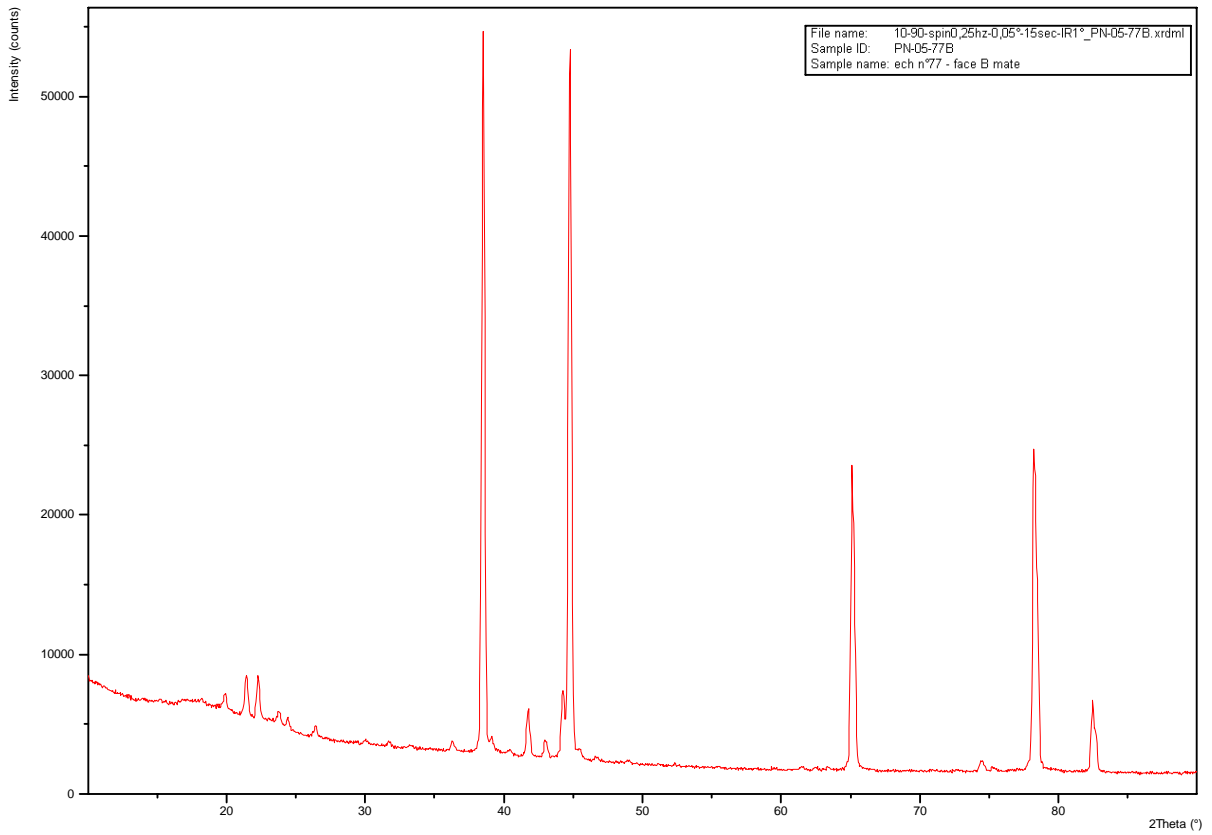
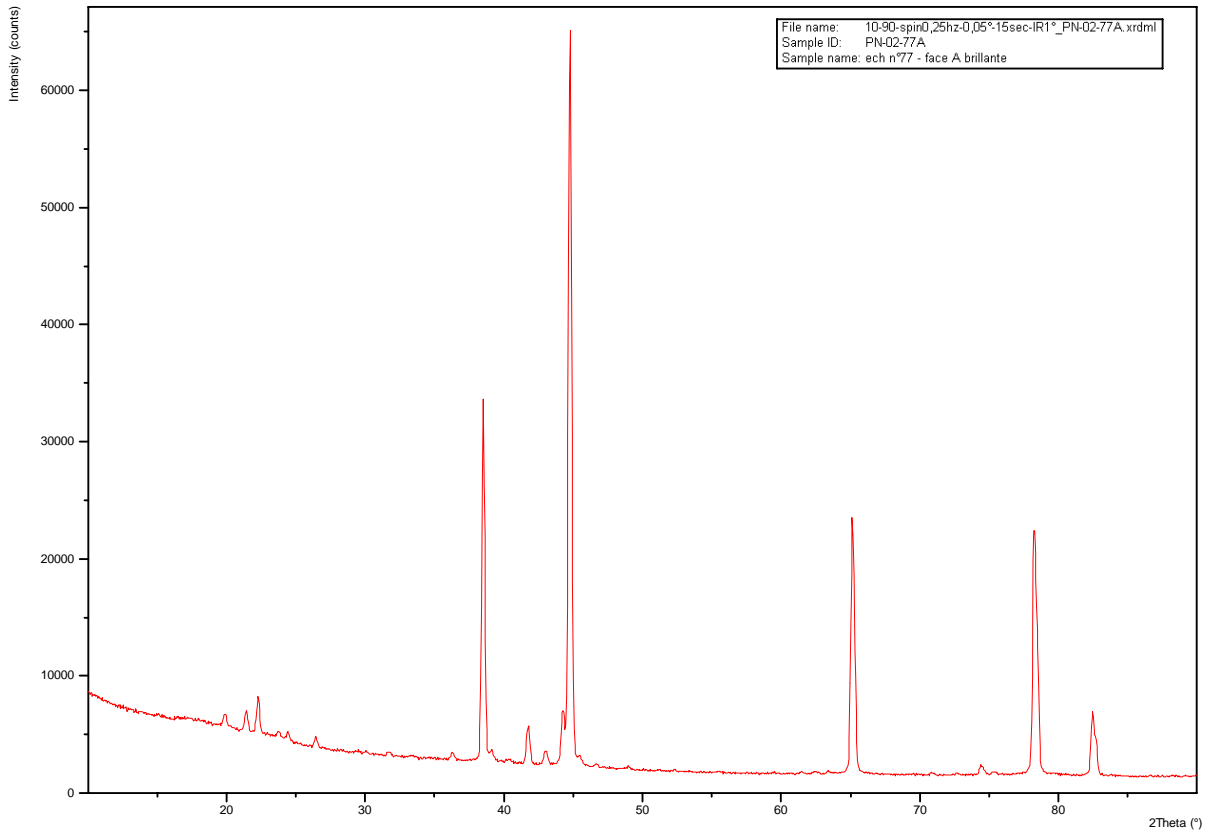


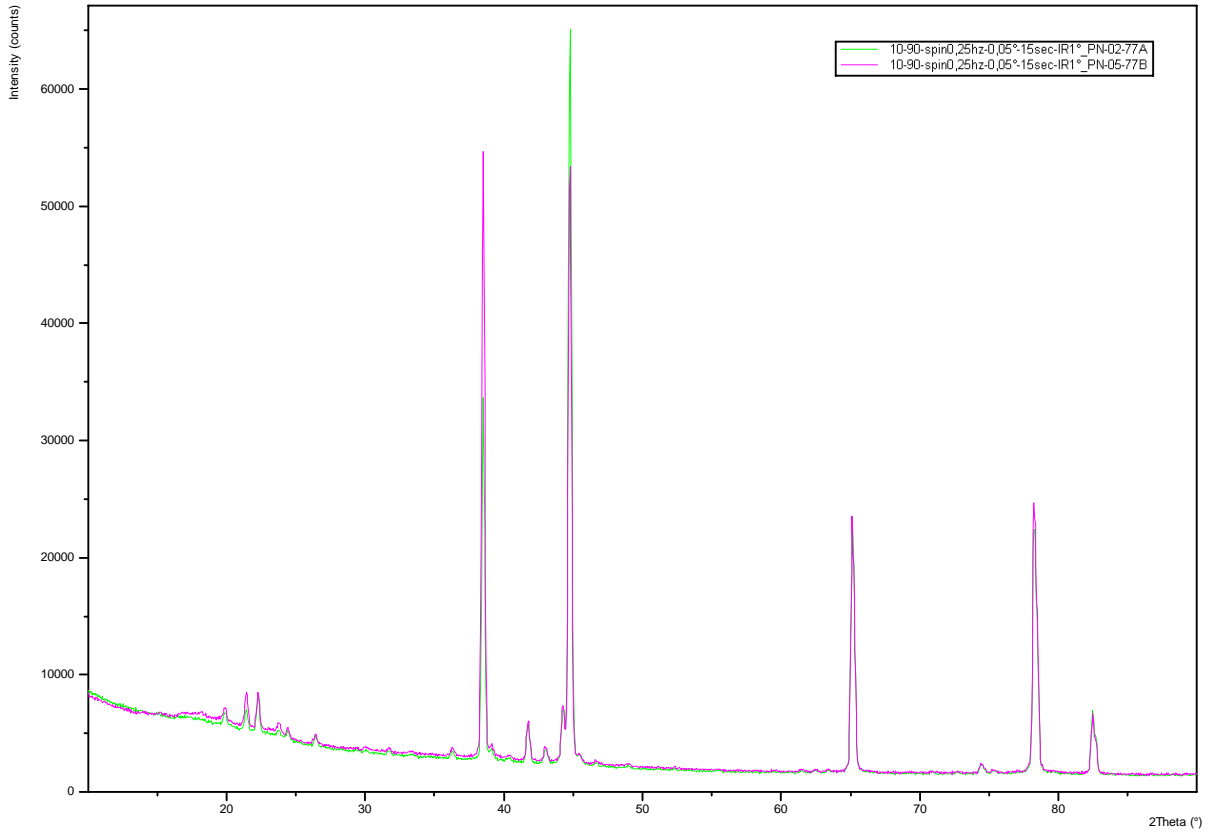
File: 10-90-spin0.25hz-0.05-15secIR1*_PN-01-75A.raw - PN-01-75A - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.000 ° - Phi: 0.000 ° - 0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 38.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - S-Q 100.0 % -

Ech 75 - comparaison des faces

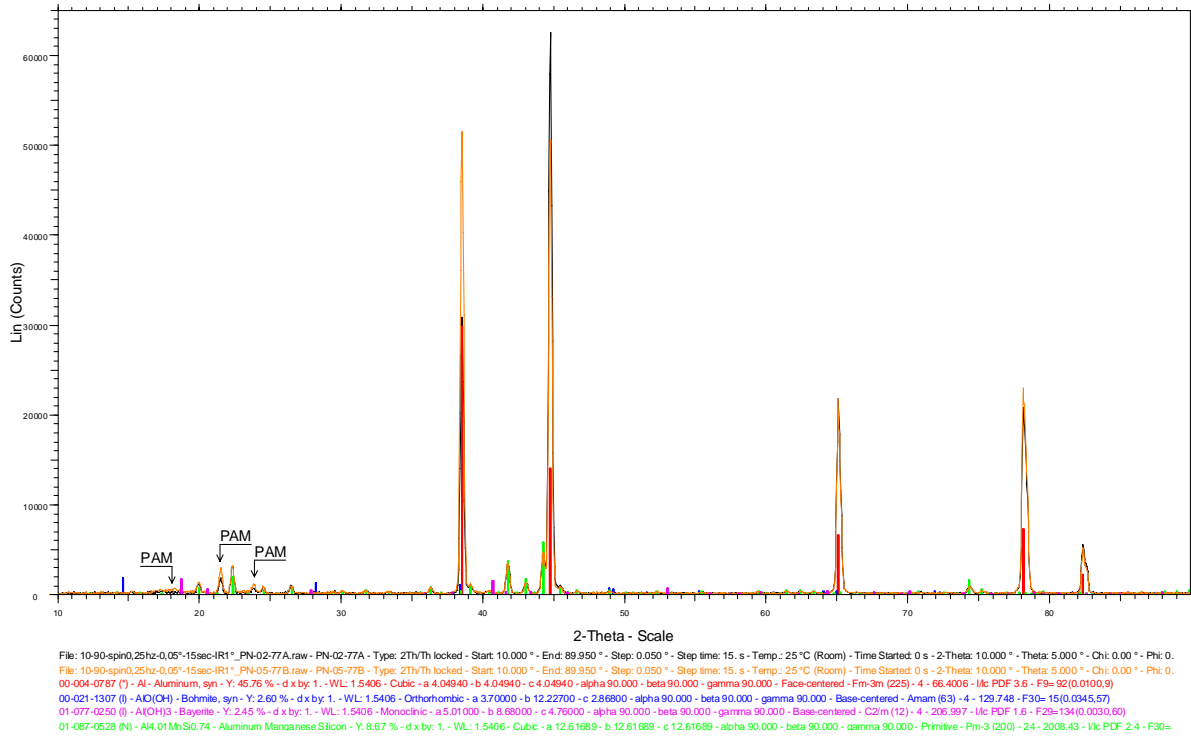


File: 10-90-spin0.25hz-0.05-15secIR1*_PN-01-75A.raw - PN-01-75A - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.000 ° - Phi: 0.000 ° - 0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 38.90 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F9= 92(0.0100,9)
 00-021-1307 (j) - Al(OH) - Boehmite, syn - Y: 1.16 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 3.70000 - b 12.22700 - c 2.86800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amam (63) - 4 - 129.748 - F30= 15(0.0345,57)
 01-077-0250 (j) - Al(OH)3 - Bayerite - Y: 1.31 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.01000 - b 8.68000 - c 4.76000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/m (12) - 4 - 205.997 - I/c PDF 1.6 - F29=134(0.0030,60)
 01-087-0528 (N) - Al0.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 8.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c PDF 2.4 - F30=

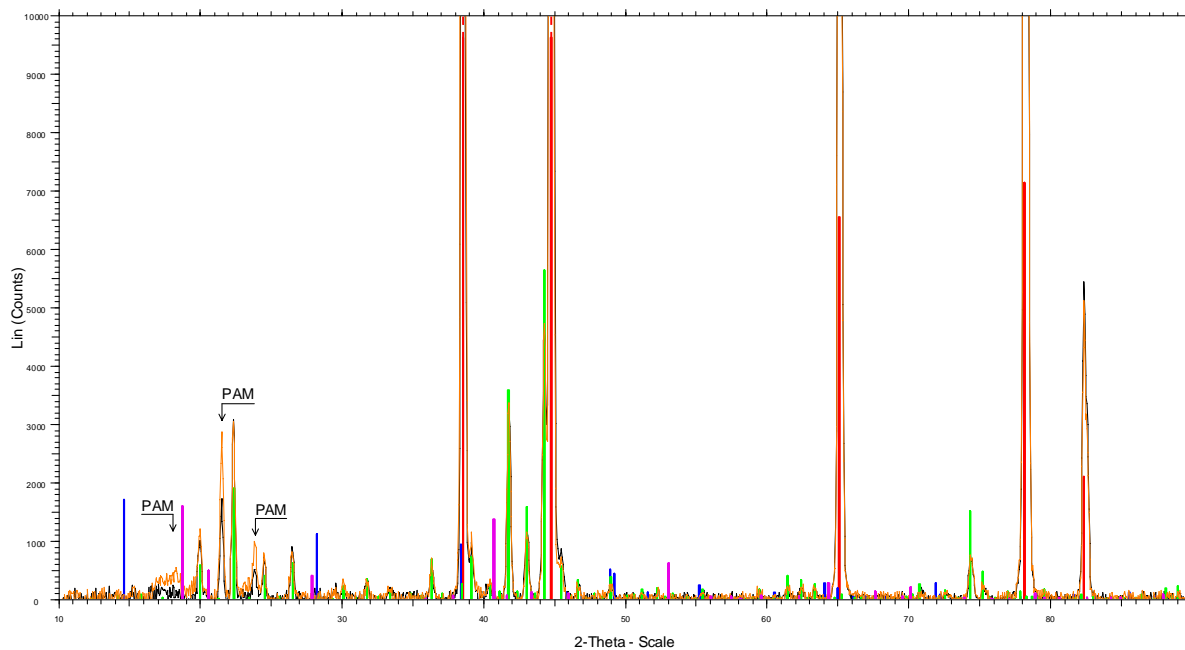




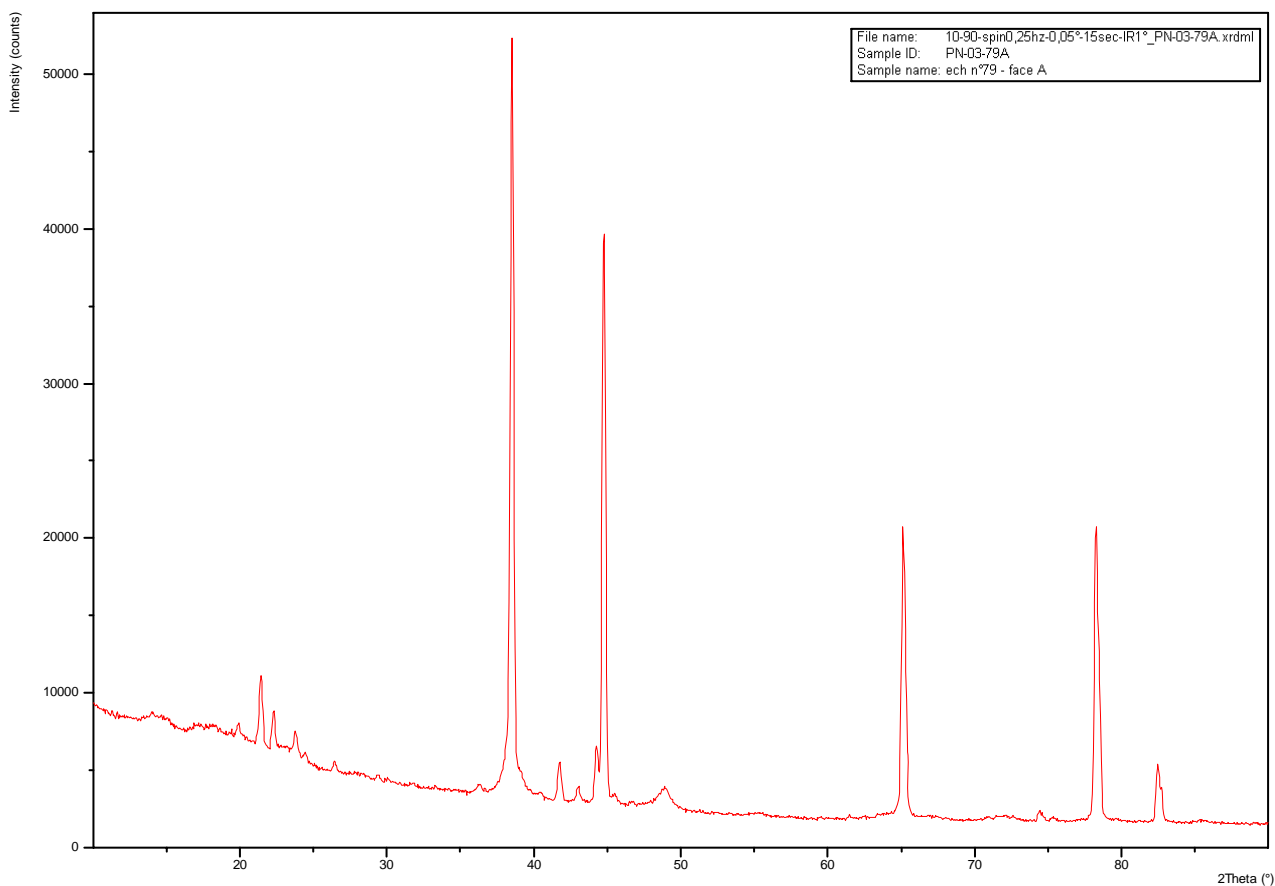
Ech 77 - comparaison des faces

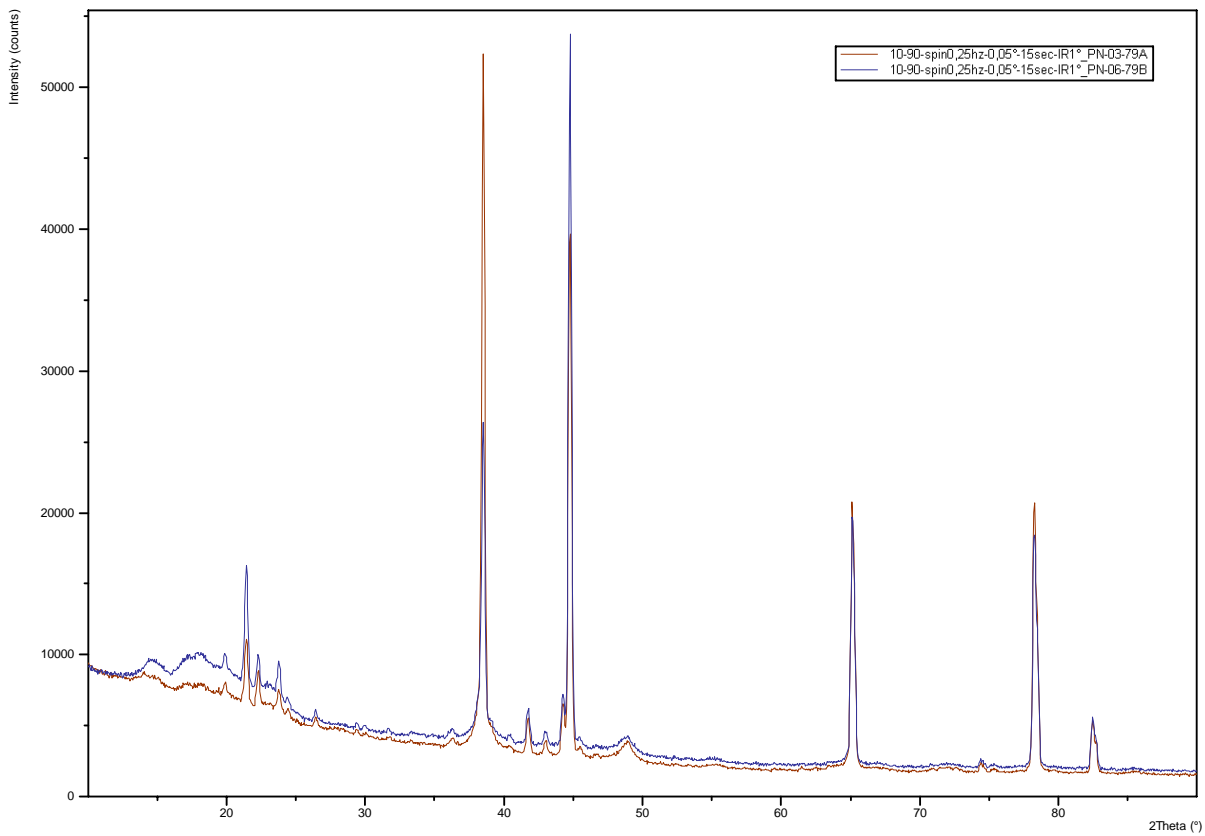
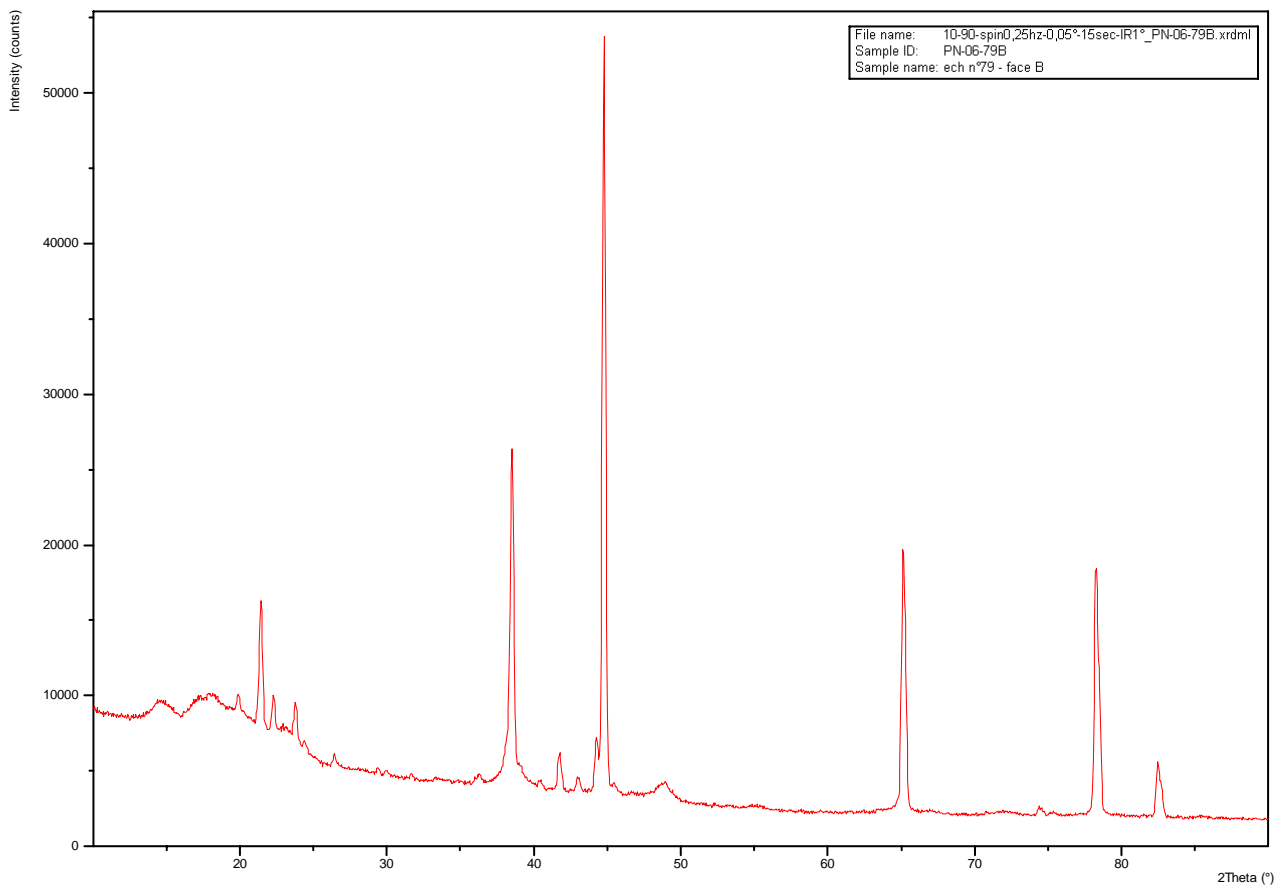


Ech 77 - comparasion des faces

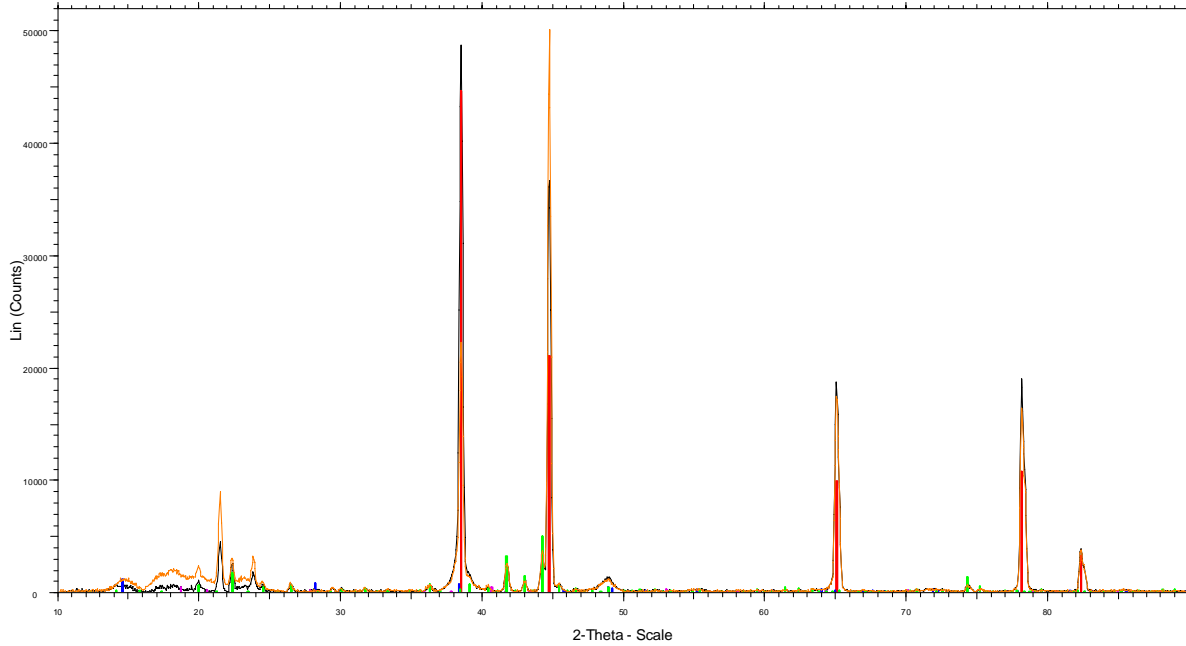


File: 10-90-spin0,25hz-0,05-15sec-IR1*_PN-02-77A.raw - PN-02-77A - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.
 File: 10-90-spin0,25hz-0,05-15sec-IR1*_PN-05-77B.raw - PN-05-77B - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.
 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 45.76 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F9= 92(0.0100,9)
 00-021-1307 (l) - Al(OH) - Boehmite, syn - Y: 2.60 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 3.70000 - b 12.22700 - c 2.86800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amam (63) - 4 - 129.748 - F30= 15(0.0345,57)
 01-077-0250 (l) - Al(OH)3 - Bayerite - Y: 2.45 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.01000 - b 8.68000 - c 4.78000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/m (12) - 4 - 206.997 - I/c PDF 1.6 - F29=134(0.0030,60)
 01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 8.67 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c PDF 2.4 - F30=



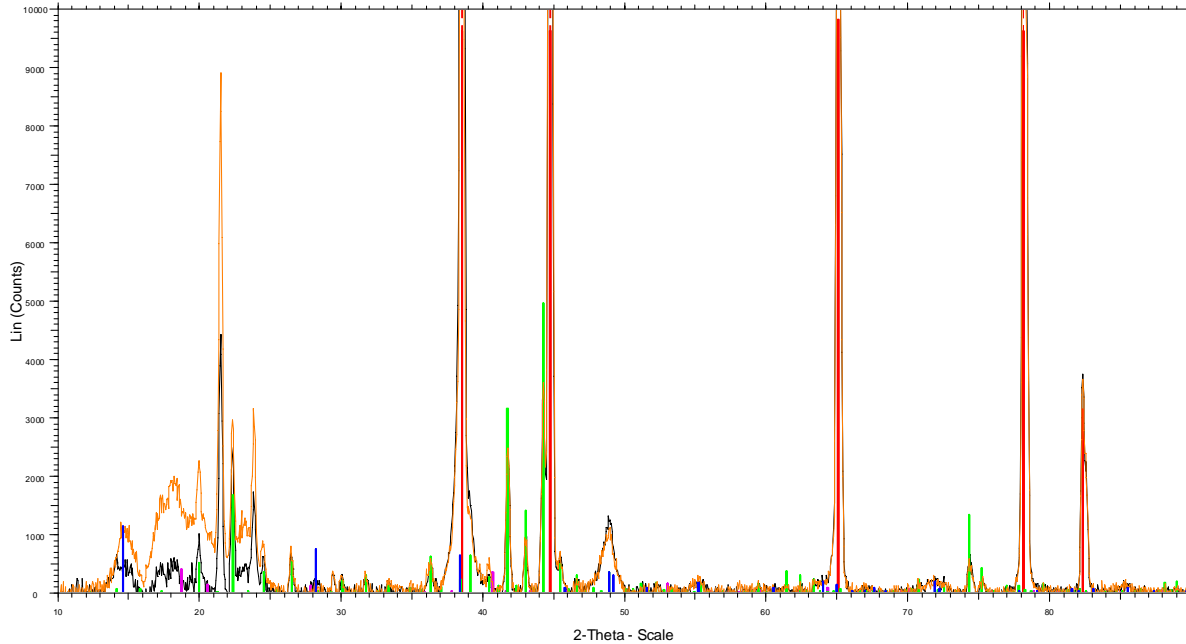


ech 79 - 2 faces

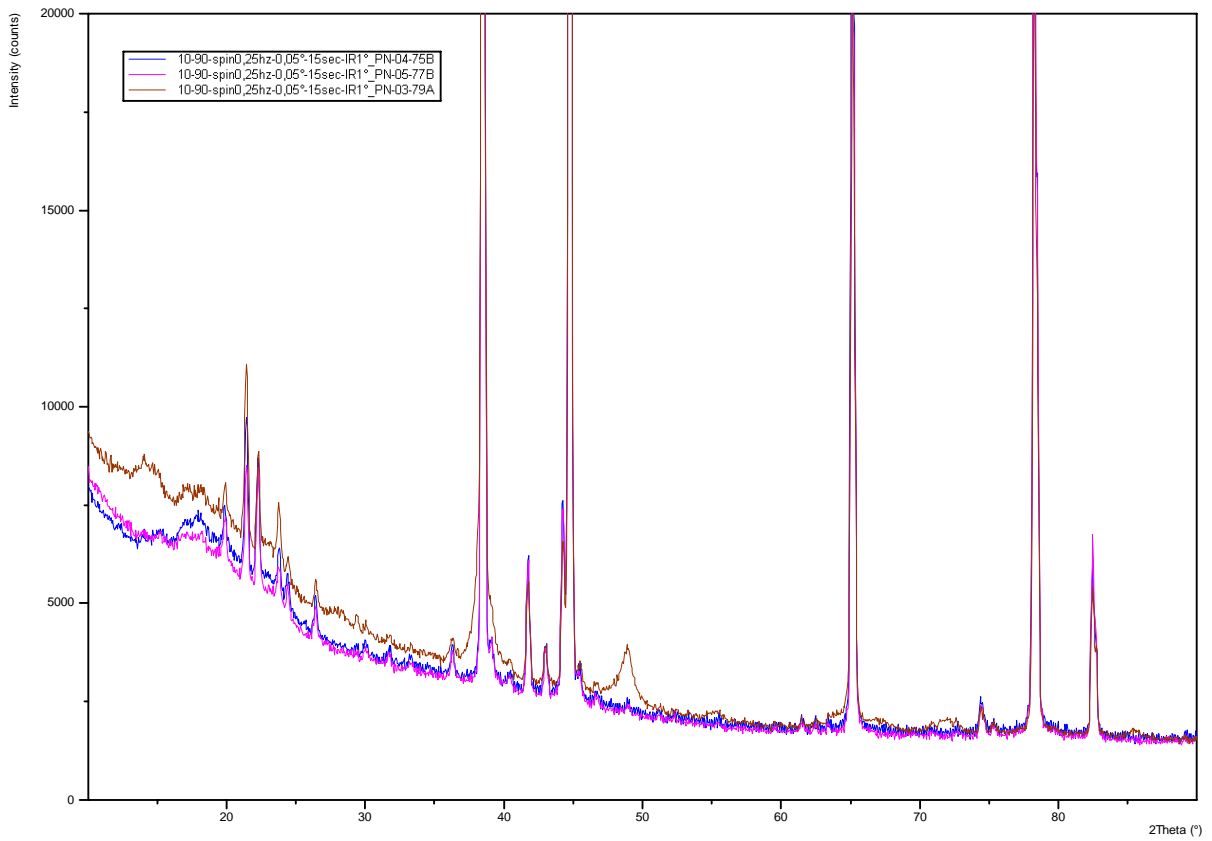
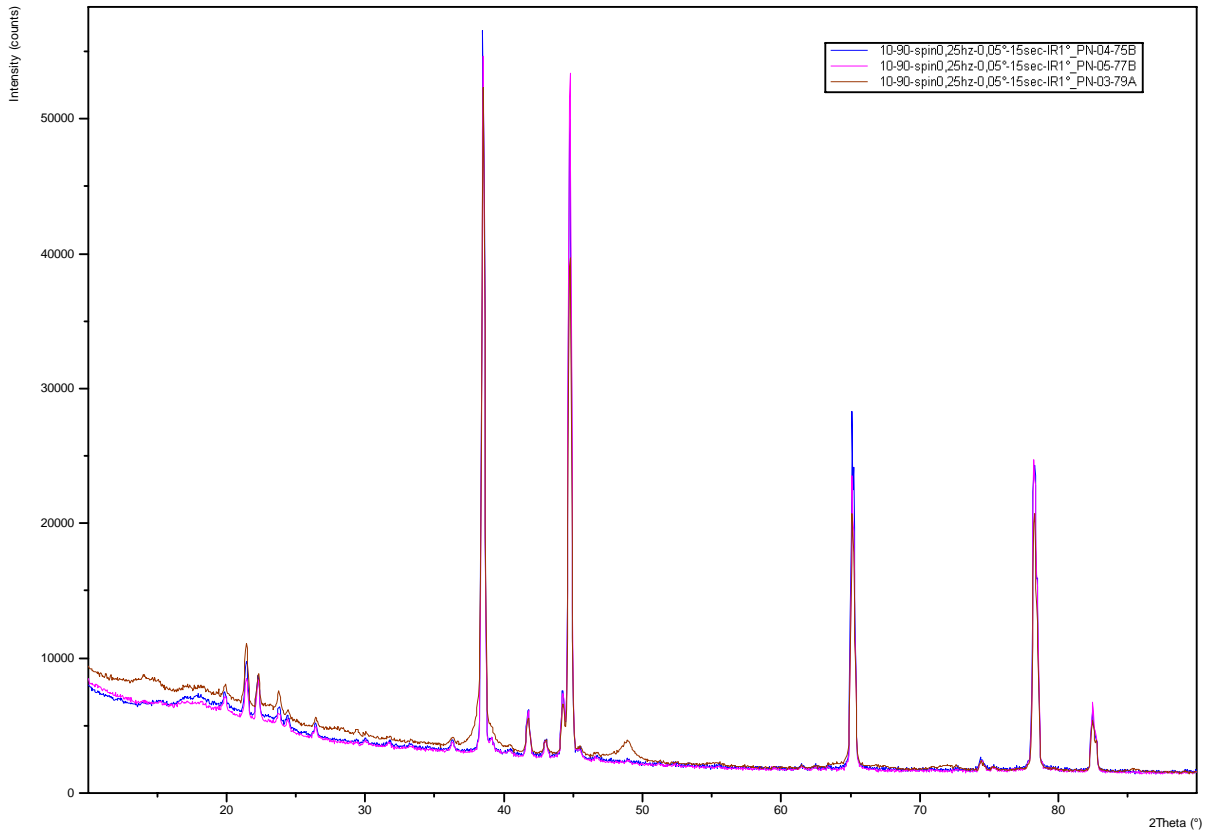


File: 10-90-spin0,25hz-0,05-15sec-IR1*.PN-03-79A.raw - PN-03-79A - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.
 File: 10-90-spin0,25hz-0,05-15sec-IR1*.PN-06-79B.raw - PN-06-79B - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.
 00-004-0787 (f) - Al - Aluminum, syn - Y: 83.16 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F9= 92(0.0100,9)
 00-021-1307 (l) - Al(OH) - Boehmite, syn - Y: 2.08 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 3.70000 - b 12.22700 - c 2.86800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amam (63) - 4 - 129.748 - F30= 15(0.0345,57)
 01-077-0250 (l) - Al(OH)3 - Bayerite - Y: 0.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.01000 - b 6.68000 - c 4.76000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/m (12) - 4 - 206.997 - I/c PDF 1.6 - F29=134(0.0030,60)
 01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 9.24 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c PDF 2.4 - F30=

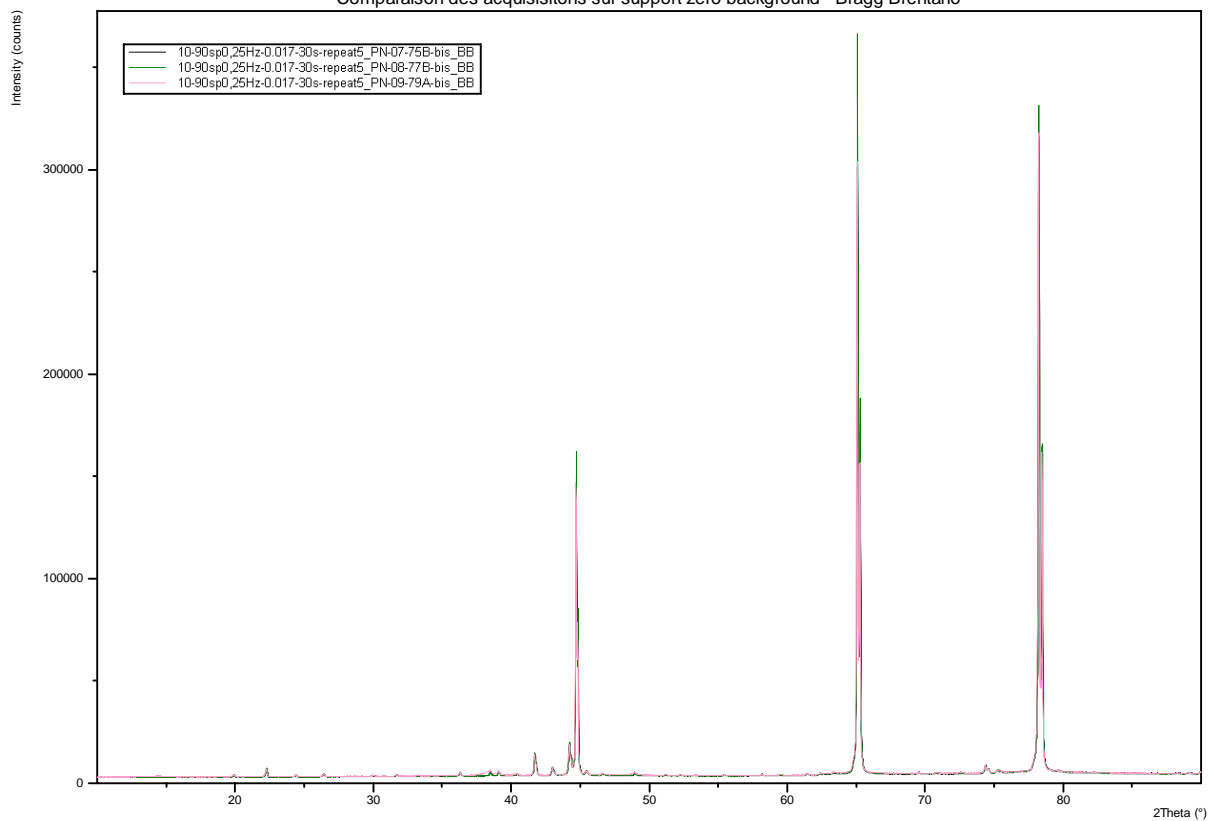
ech 79 - 2 faces



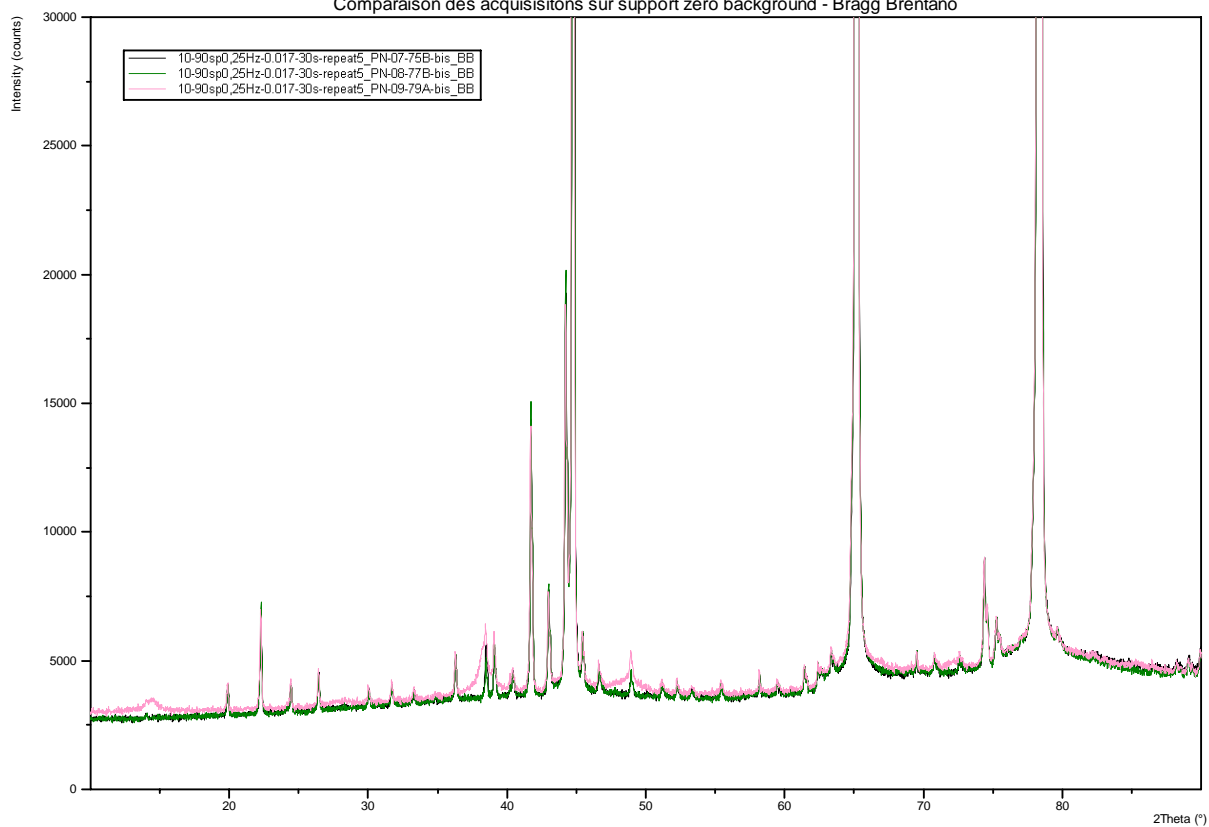
File: 10-90-spin0,25hz-0,05-15sec-IR1*.PN-03-79A.raw - PN-03-79A - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.
 File: 10-90-spin0,25hz-0,05-15sec-IR1*.PN-06-79B.raw - PN-06-79B - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.000 ° - End: 89.950 ° - Step: 0.050 ° - Step time: 15. s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.000 ° - Theta: 5.000 ° - Chi: 0.00 ° - Phi: 0.
 00-004-0787 (f) - Al - Aluminum, syn - Y: 83.16 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F9= 92(0.0100,9)
 00-021-1307 (l) - Al(OH) - Boehmite, syn - Y: 2.08 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 3.70000 - b 12.22700 - c 2.86800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amam (63) - 4 - 129.748 - F30= 15(0.0345,57)
 01-077-0250 (l) - Al(OH)3 - Bayerite - Y: 0.72 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Monoclinic - a 5.01000 - b 6.68000 - c 4.76000 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - C2/m (12) - 4 - 206.997 - I/c PDF 1.6 - F29=134(0.0030,60)
 01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 9.24 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c PDF 2.4 - F30=



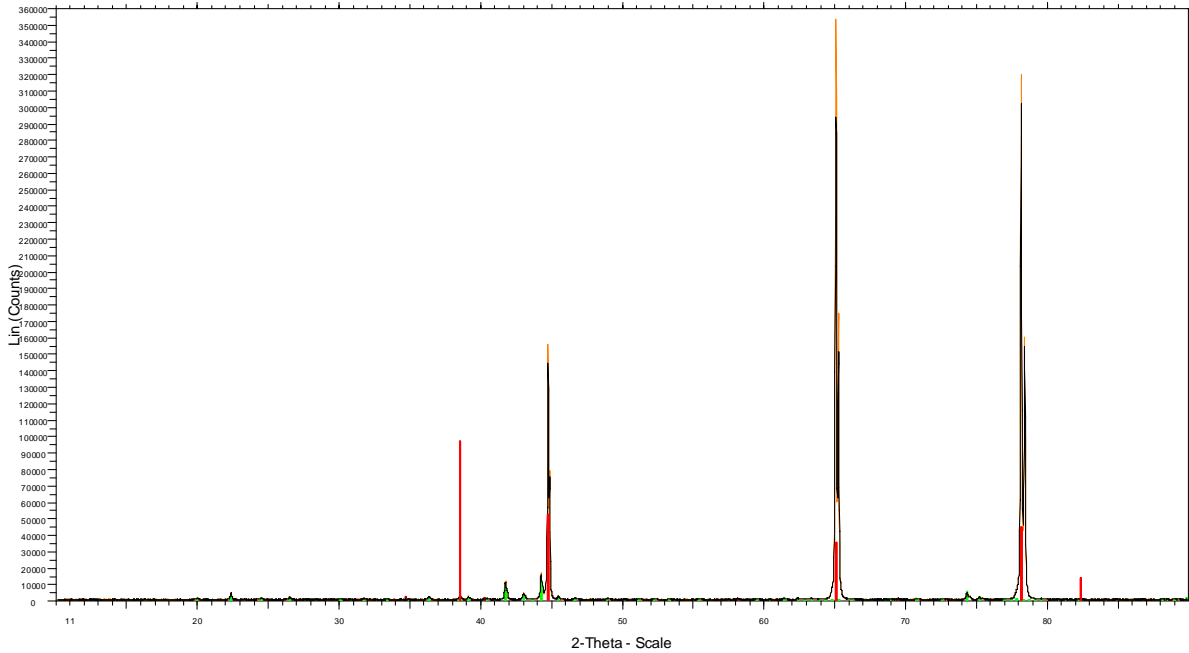
Comparaison des acquisitions sur support zero background - Bragg Brentano



Comparaison des acquisitions sur support zero background - Bragg Brentano

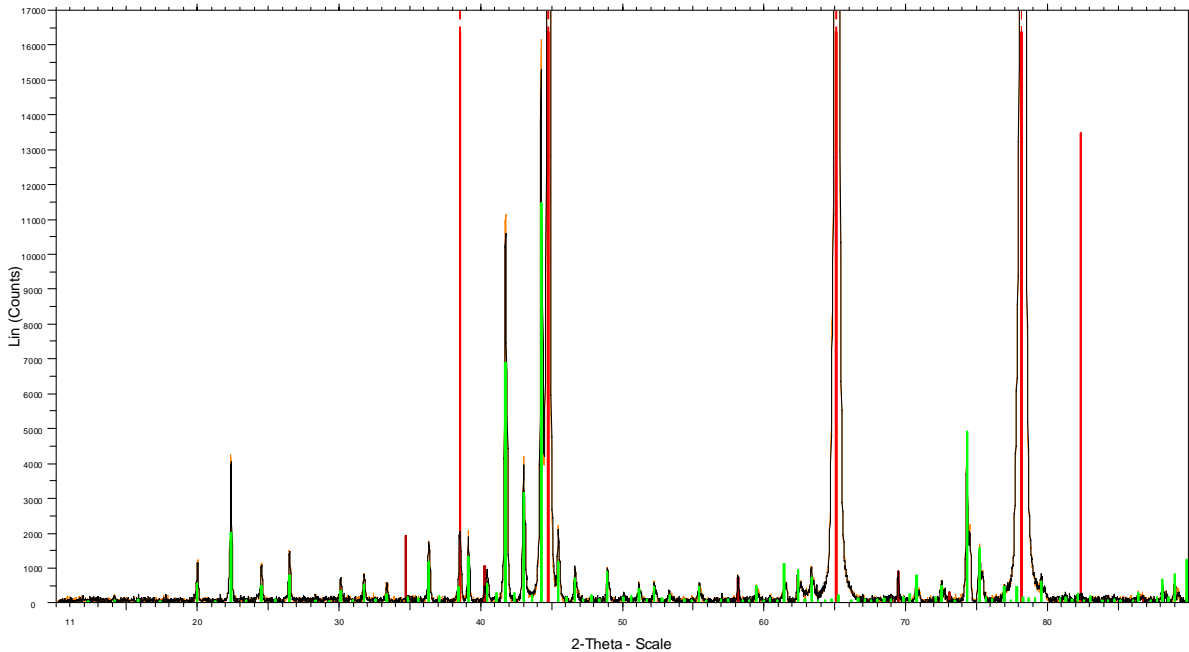


Ech 75 et 77 - faces mates - géométrie BB



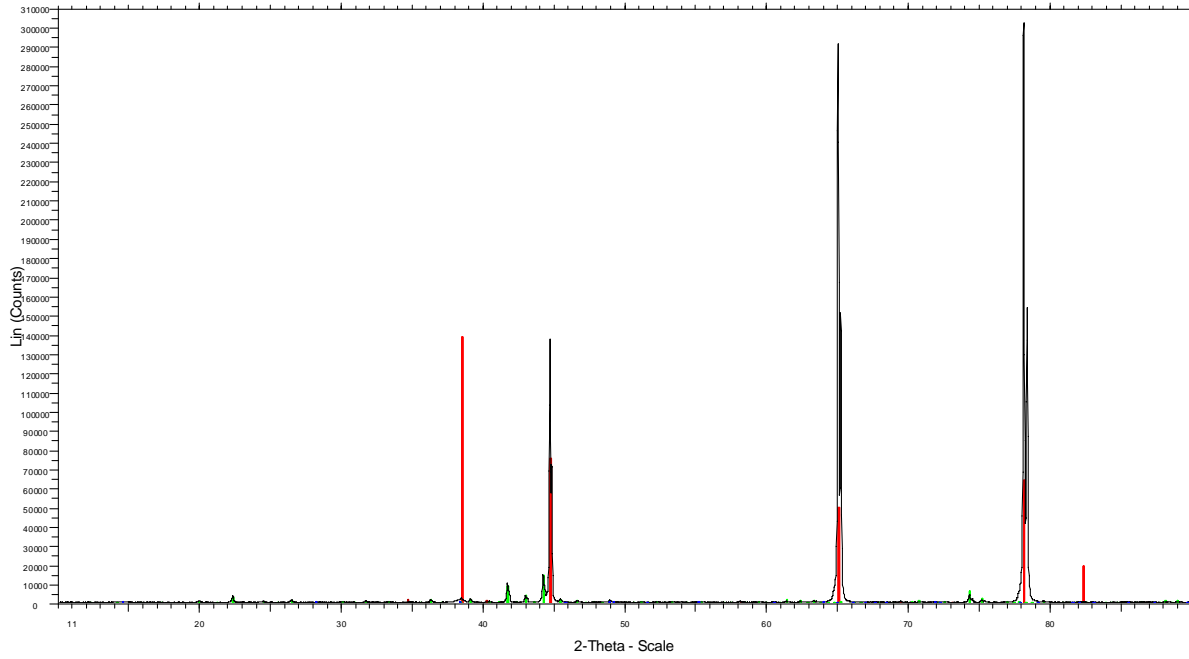
File: 10-90sp0,25Hz-0.017-30s-repeat5_PN-07-75B-bis_BB.raw - PN-07-75B-bis_BB - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.005 ° - End: 89.973 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 149.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.005 ° -
File: 10-90sp0,25Hz-0.017-30s-repeat5_PN-08-77B-bis_BB.raw - PN-08-77B-bis_BB - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.005 ° - End: 89.973 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 149.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.005 ° -
00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 26.89 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - S-Q 83.4 % -
00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 0.53 % - d x by: 1. - WL: 1.39225 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - S-Q 1.6 % - F
01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 3.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c

Ech 75 et 77 - faces mates - géométrie BB



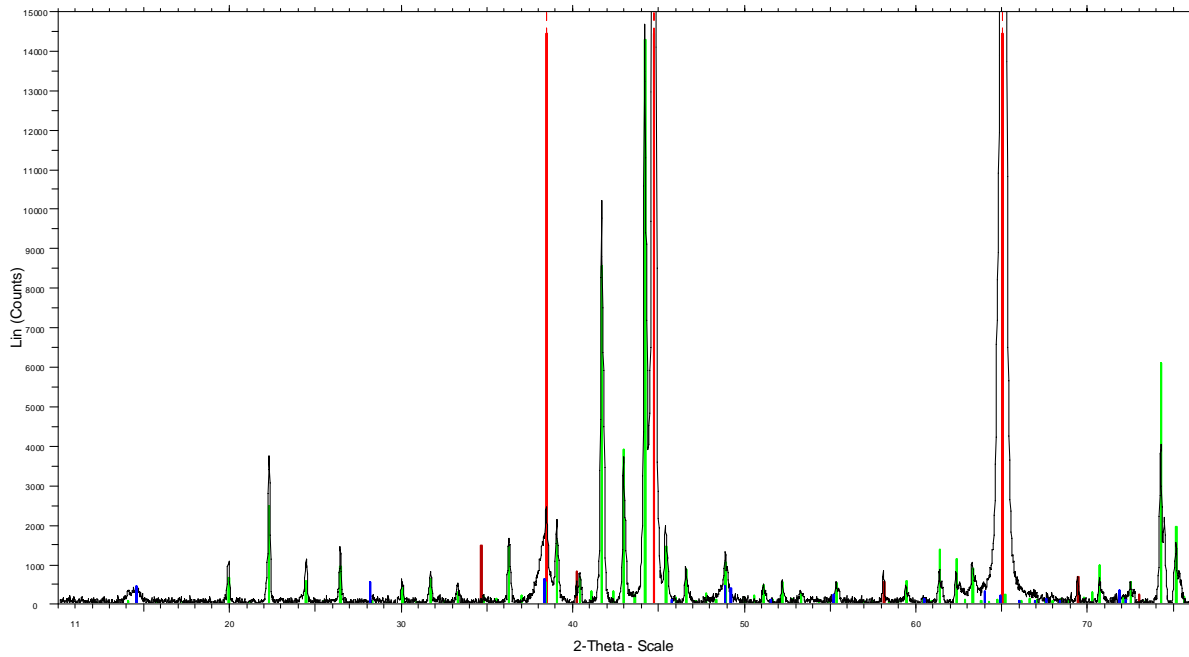
File: 10-90sp0,25Hz-0.017-30s-repeat5_PN-07-75B-bis_BB.raw - PN-07-75B-bis_BB - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.005 ° - End: 89.973 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 149.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.005 ° -
File: 10-90sp0,25Hz-0.017-30s-repeat5_PN-08-77B-bis_BB.raw - PN-08-77B-bis_BB - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.005 ° - End: 89.973 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 149.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.005 ° -
00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 26.89 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - S-Q 83.4 % -
00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 0.53 % - d x by: 1. - WL: 1.39225 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - S-Q 1.6 % - F
01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 3.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c

ech 79 - géométrie Bragg Brentano

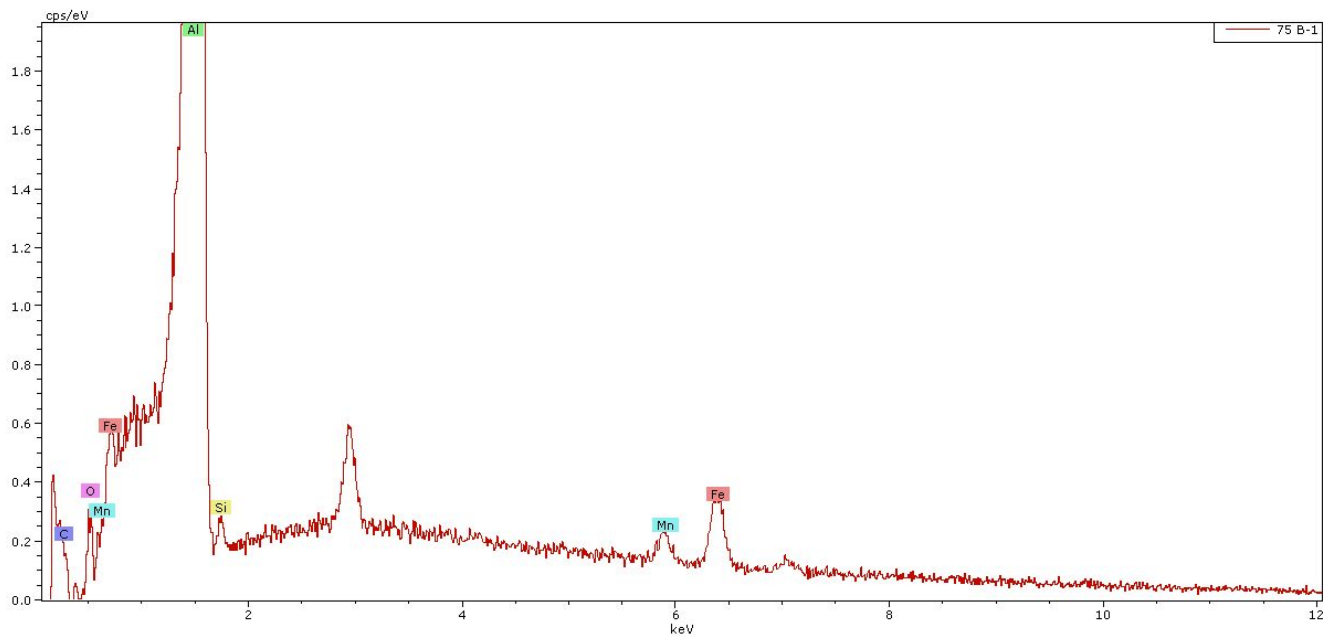


File: 10-90sp0.25Hz-0.017-30s-repeat5_PN-09-79A-bis_BB.raw - PN-09-79A-bis_BB - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.005 ° - End: 89.973 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 149.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.005 ° - 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 44.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F₉= 92(0.0100) 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 0.47 % - d x by: 1. - WL: 1.39225 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F₉= 92(0.0100) 00-021-1307 (I) - Al(OH) - Boehmite, syn - Y: 0.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 3.70000 - b 12.22700 - c 2.86800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amam (63) - 4 - 129.748 - F30= 15(0.0345, 01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 4.63 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c

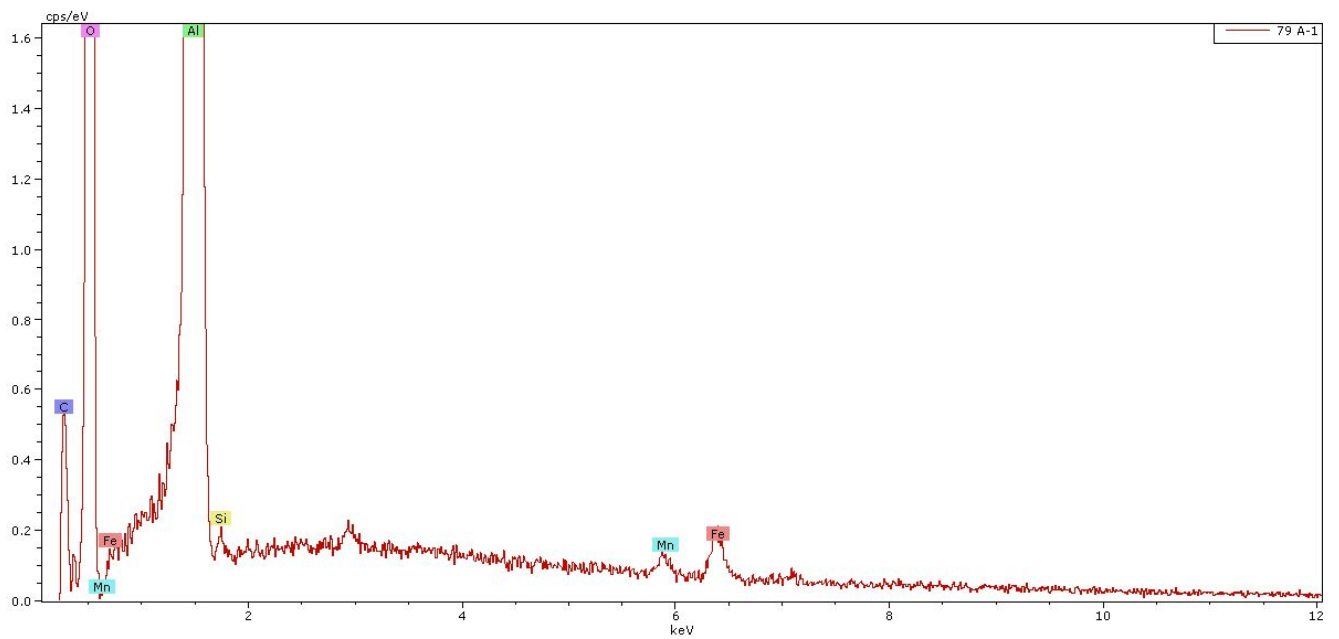
ech 79 - géométrie Bragg Brentano



File: 10-90sp0.25Hz-0.017-30s-repeat5_PN-09-79A-bis_BB.raw - PN-09-79A-bis_BB - Type: 2Th/Th locked - Start: 10.005 ° - End: 89.973 ° - Step: 0.017 ° - Step time: 149.3 s - Temp.: 25 °C (Room) - Time Started: 0 s - 2-Theta: 10.005 ° - 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 44.95 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F₉= 92(0.0100) 00-004-0787 (*) - Al - Aluminum, syn - Y: 0.47 % - d x by: 1. - WL: 1.39225 - Cubic - a 4.04940 - b 4.04940 - c 4.04940 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Face-centered - Fm-3m (225) - 4 - 66.4006 - I/c PDF 3.6 - F₉= 92(0.0100) 00-021-1307 (I) - Al(OH) - Boehmite, syn - Y: 0.20 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Orthorhombic - a 3.70000 - b 12.22700 - c 2.86800 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Base-centered - Amam (63) - 4 - 129.748 - F30= 15(0.0345, 01-087-0528 (N) - Al4.01MnSi0.74 - Aluminum Manganese Silicon - Y: 4.63 % - d x by: 1. - WL: 1.5406 - Cubic - a 12.61689 - b 12.61689 - c 12.61689 - alpha 90.000 - beta 90.000 - gamma 90.000 - Primitive - Pm-3 (200) - 24 - 2008.43 - I/c



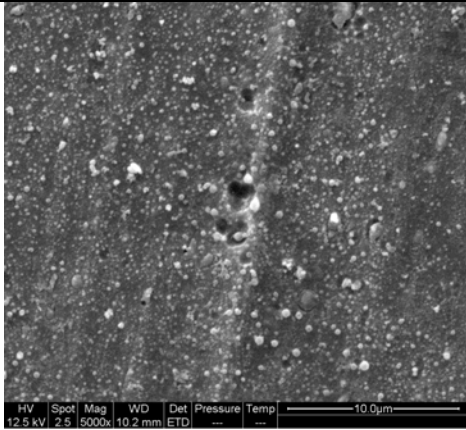
Echantillon 75 – face mate



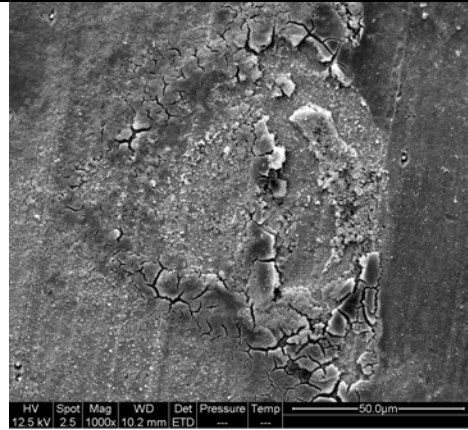
Echantillon 79 – face A

Annexe 22

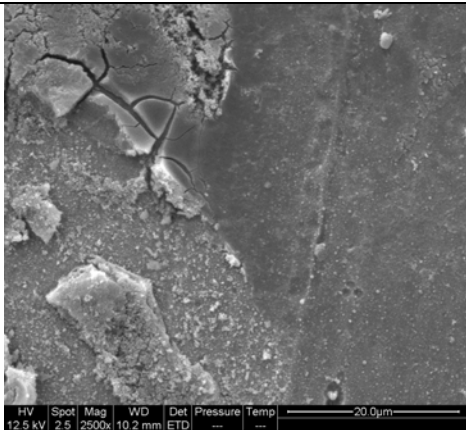
ESEM -Ech49



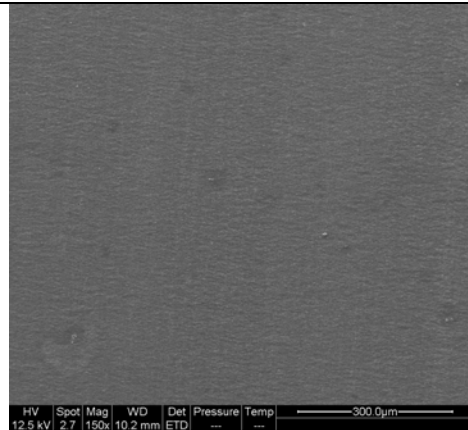
Aluminium 49 surface brillante 5000x 1



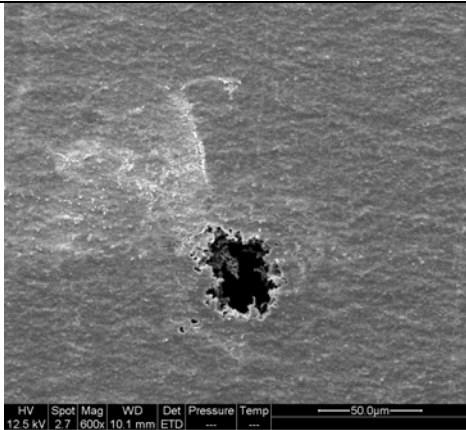
Aluminium 49 surface brillante acide 1000x 1



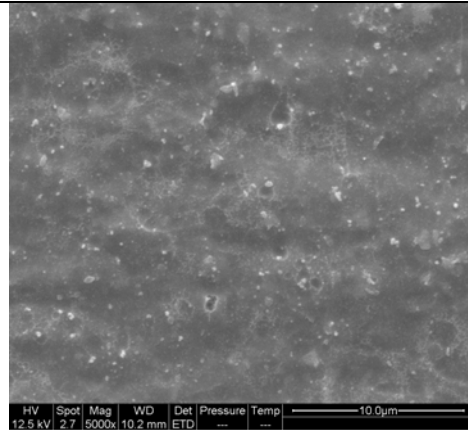
Aluminium 49 surface brillante acide 2500x 1



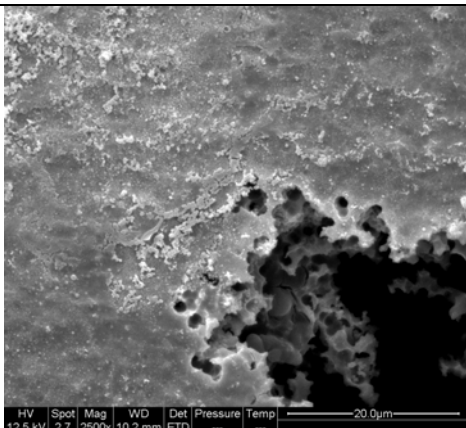
Aluminium 49 surface mat 150x 1



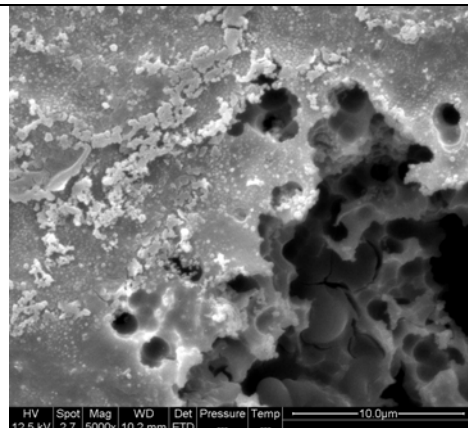
Aluminium 49 surface mat 600x 1



Aluminium 49 surface mat 5000 x 1

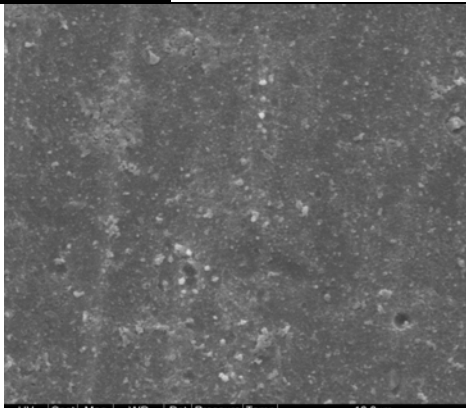


Aluminium 49 surface mat trou 2500x 1

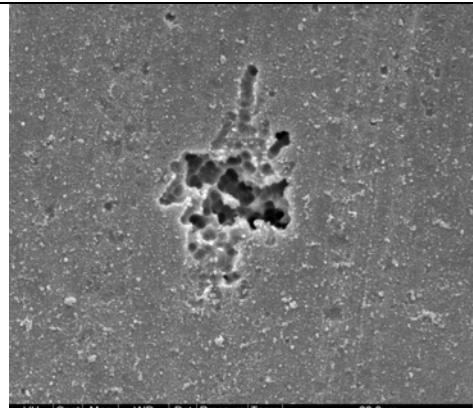


Aluminium 49 surface mat trou 5000x 1

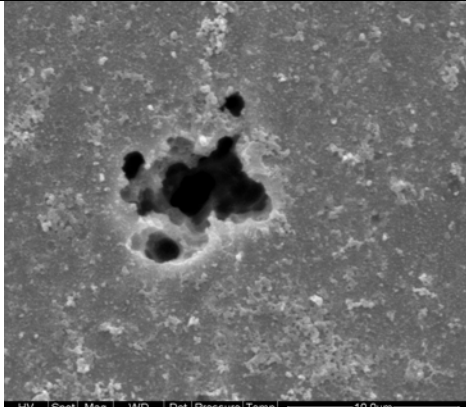
ESEM -Ech53



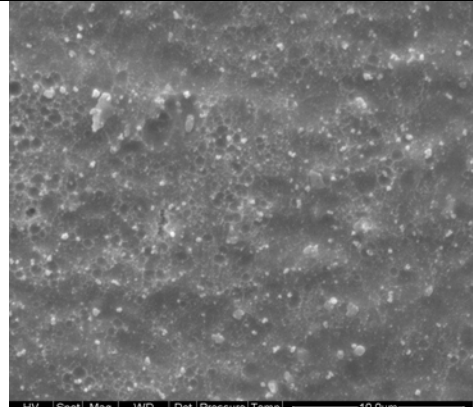
Aluminium 53 surface brillant 5000x 1



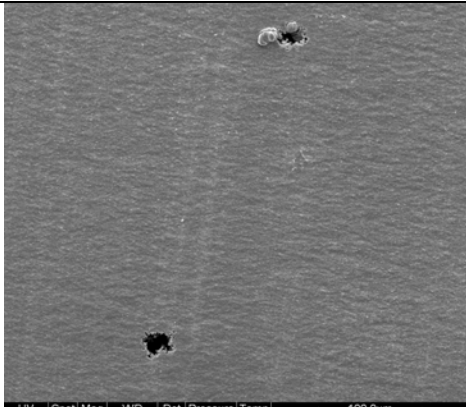
Aluminium 53 surface brillant trou 2500x 1



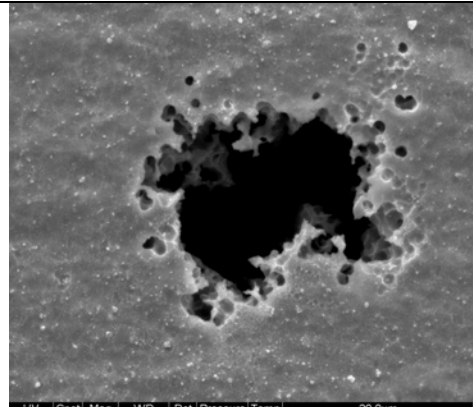
Aluminium 53 surface brillant trou 5000x 1



Aluminium 53 surface mat 5000x 1



Aluminium 53 surface mat trou 300x 1

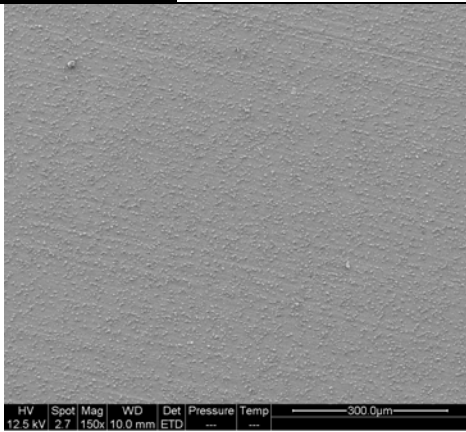


Aluminium 53 surface mat trou 2500x 2

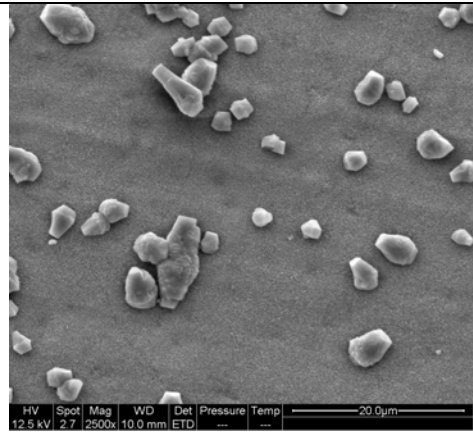


Aluminium 53 surface mat trou 5000x 1

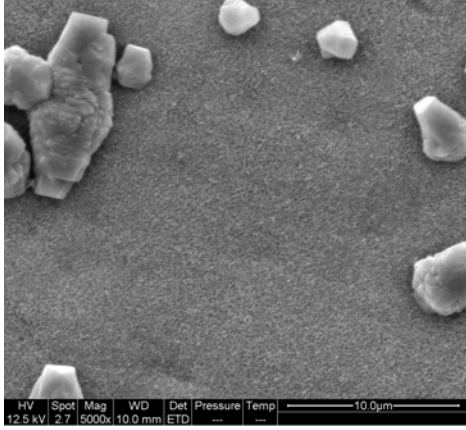
ESEM –Ech57



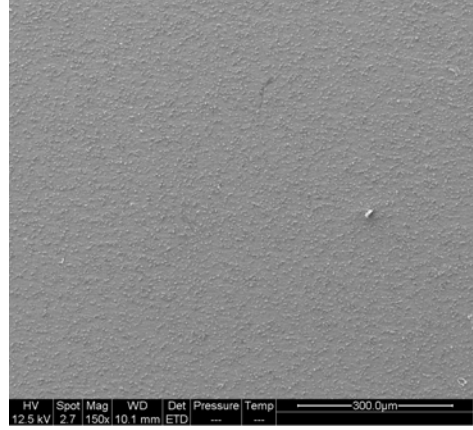
Aluminium 57 surface brillant 150x 1



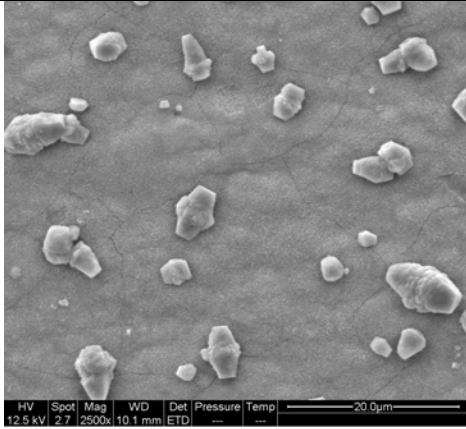
Aluminium 57 surface brillant 2500x 1



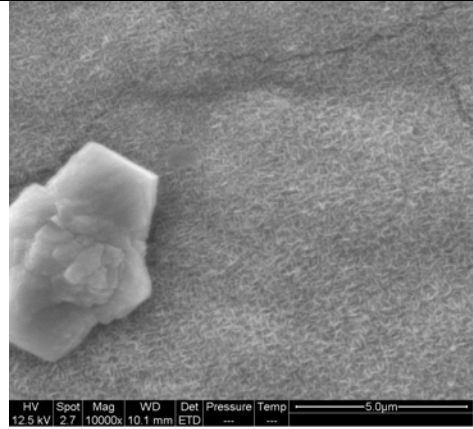
Aluminium 57 surface brillant 5000x 1



Aluminium 57 surface mat 150x 1

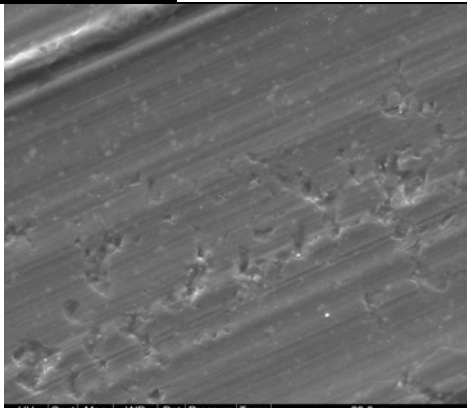


Aluminium 57 surface mat 2500x 1

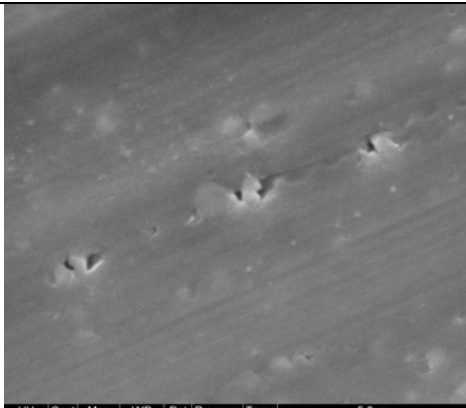


Aluminium 57 surface mat 10000x 1

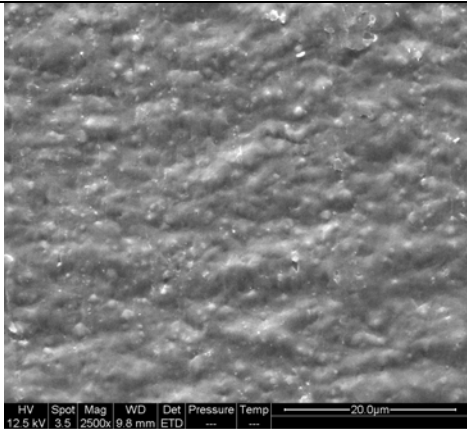
ESEM –Ech75



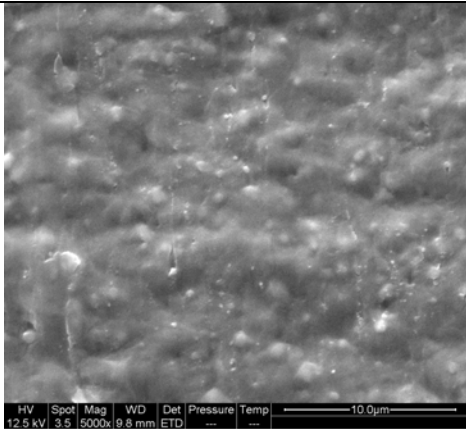
Aluminium 75 surface brillante 2500x 1



Aluminium 75 surface brillante 10000x 1

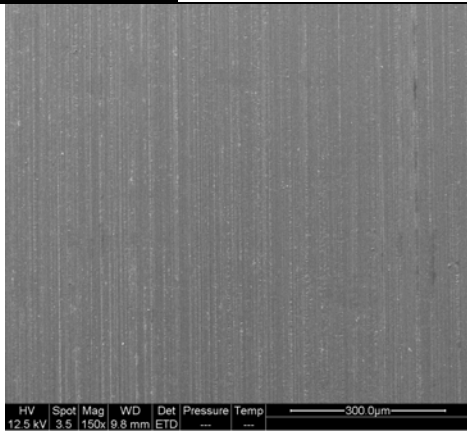


Aluminium 75 surface mat 2500x 1

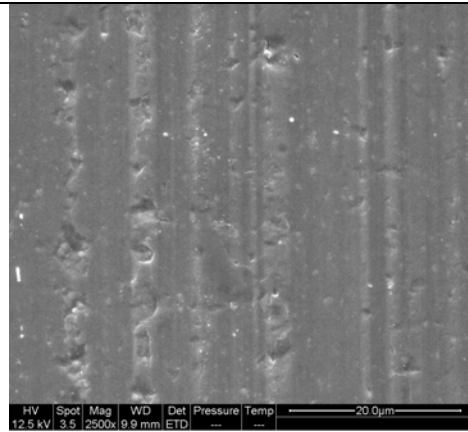


Aluminium 75 surface mat 5000x 1

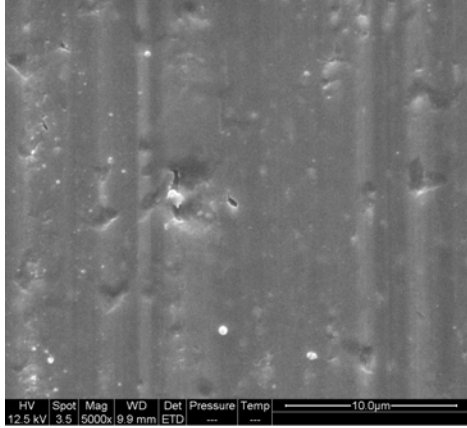
ESEM - Ech77



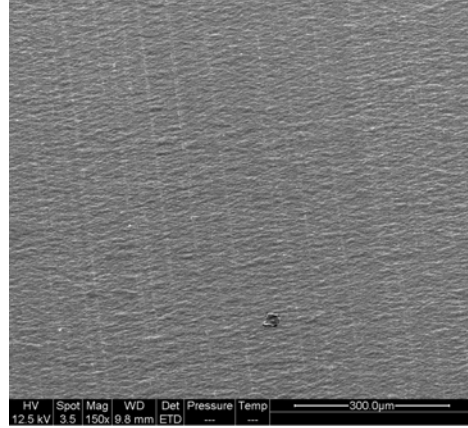
Aluminium 77 surface brillant 150x 1



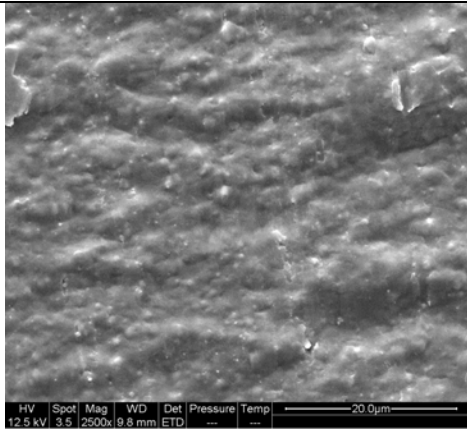
Aluminium 77 surface brillant 2500x 1



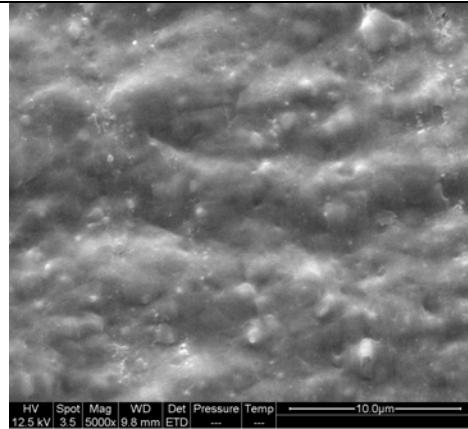
Aluminium 77 surface brillant 5000x 1



Aluminium 77 surface mat 150x 1

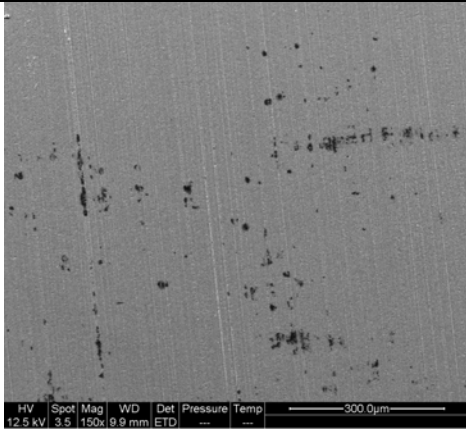


Aluminium 77 surface mat 2500x 1

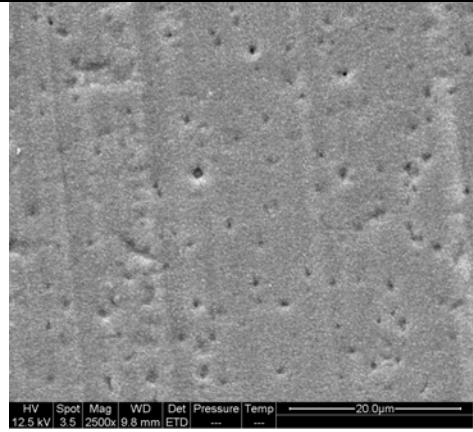


Aluminium 77 surface mat 5000x 1

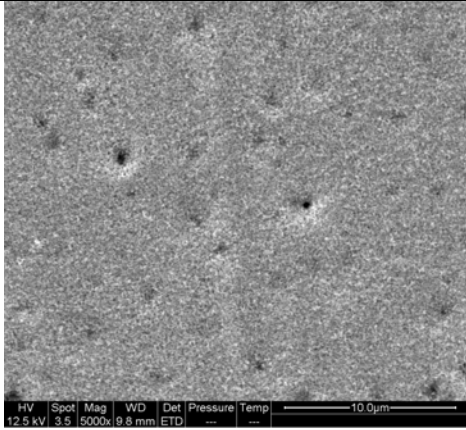
ESEM –Ech79



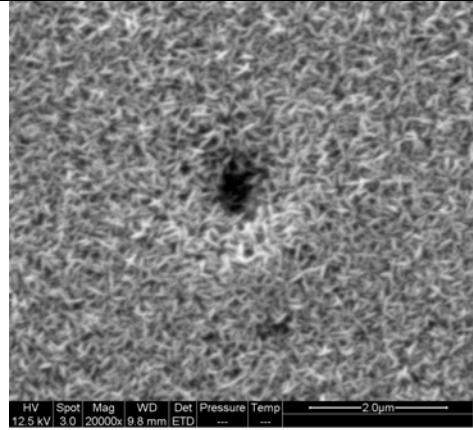
Aluminium 79 surface brillant 150x 1



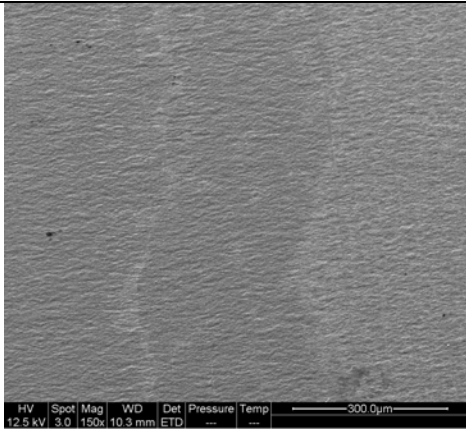
Aluminium 79 surface brillant 2500x 1



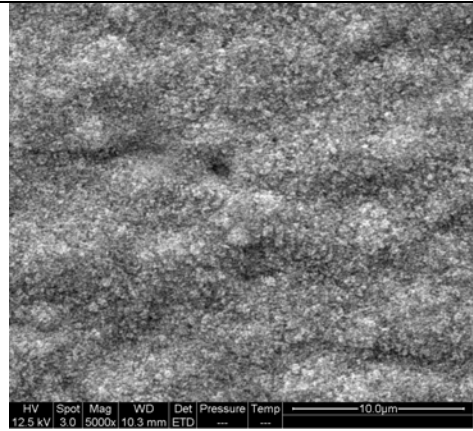
Aluminium 79 surface brillant 5000x 2



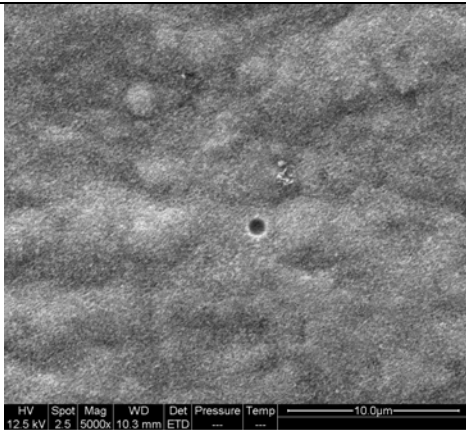
Aluminium 79 surface brillant 20000x 1



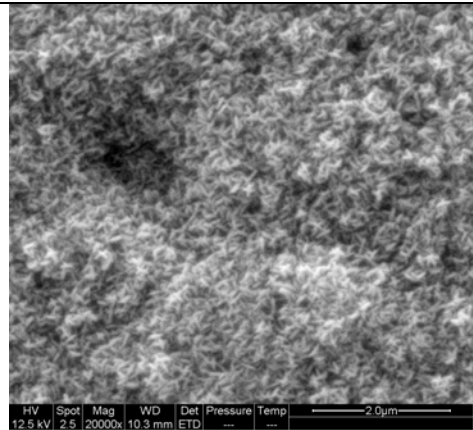
Aluminium 79 surface mat 150x 1



Aluminium 79 surface mat 5000x 1

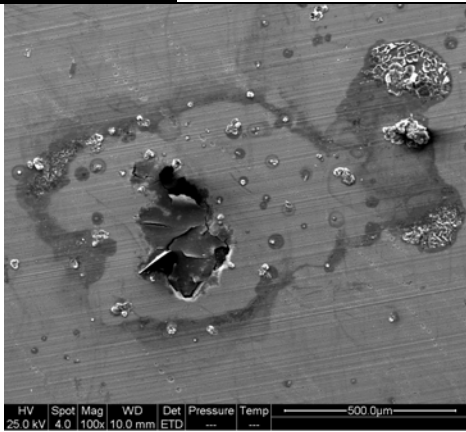


Aluminium 79 surface mat 5000x 2

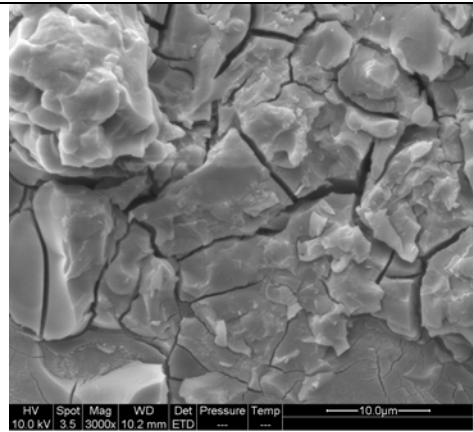


Aluminium 79 surface mat 20000x 1

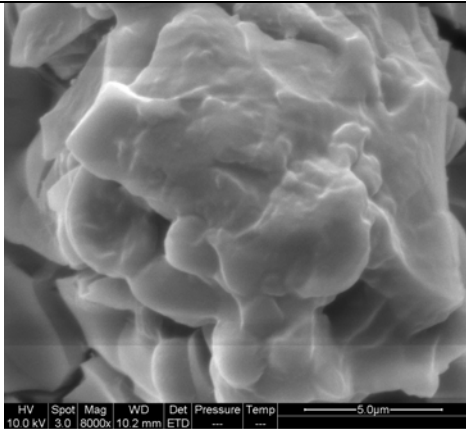
ESEM –Ech72



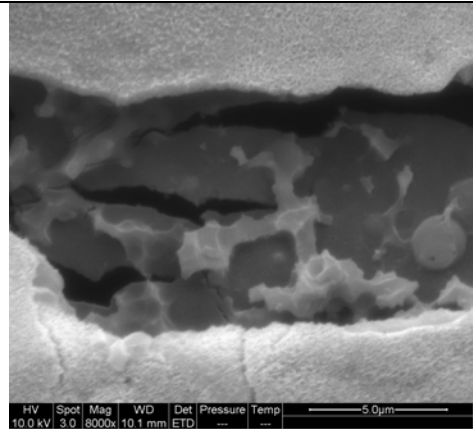
Aluminium 72 face brillante 100x 1



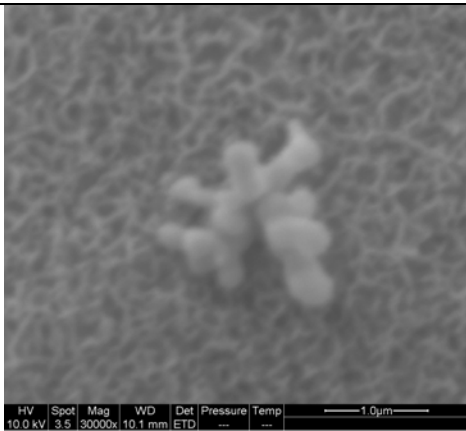
Aluminium 72 face brillante 3000x 2



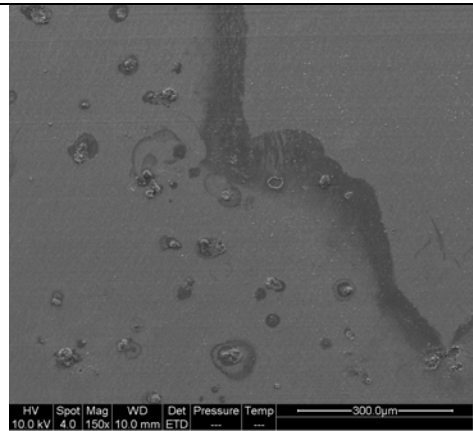
Aluminium 72 face brillante 8000x 1



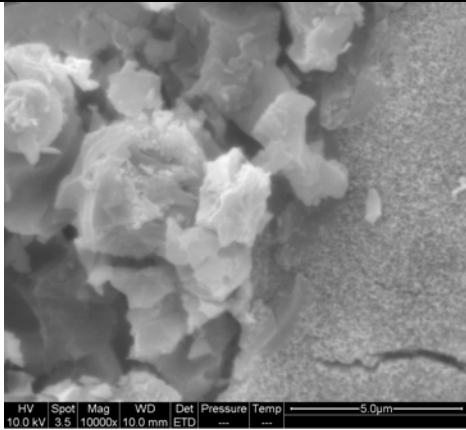
Aluminium 72 face brillante 8000x 2



Aluminium 72 face brillante 30000x 2

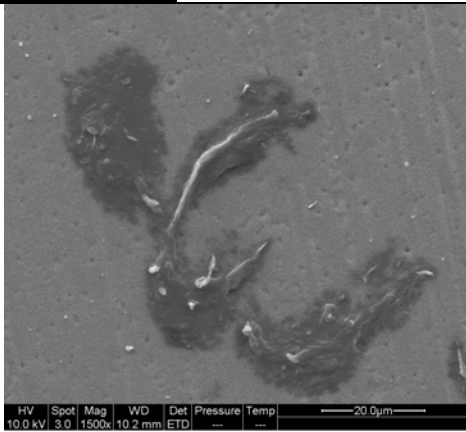


Aluminium 72 face mat 150x 1

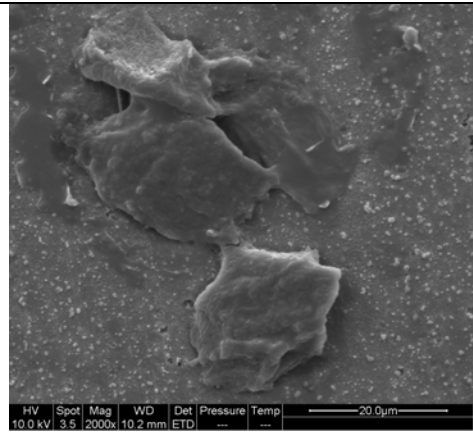


Aluminium 72 face mat 10000x 1

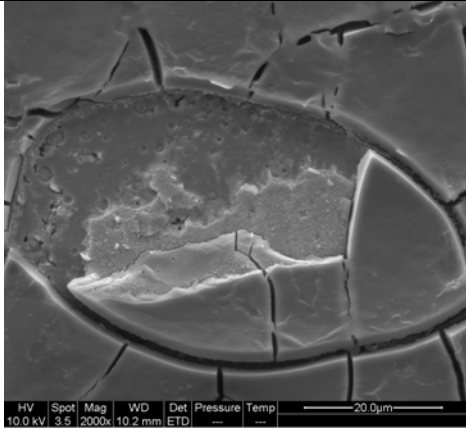
ESEM –Ech73



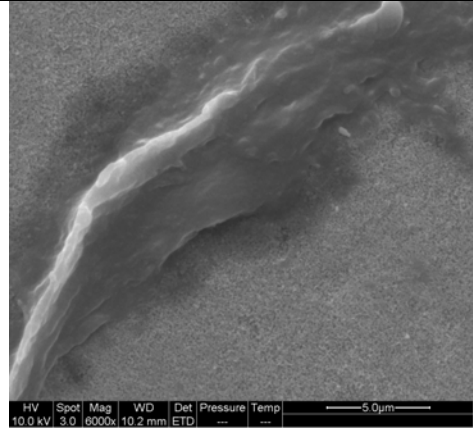
Aluminium 73 face brillante 1500x 1



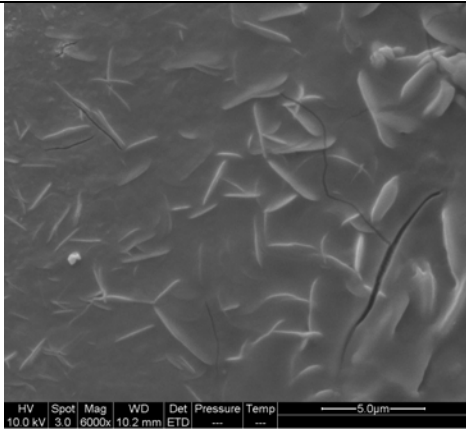
Aluminium 73 face brillante 2000x 1



Aluminium 73 face brillante 2000x 2



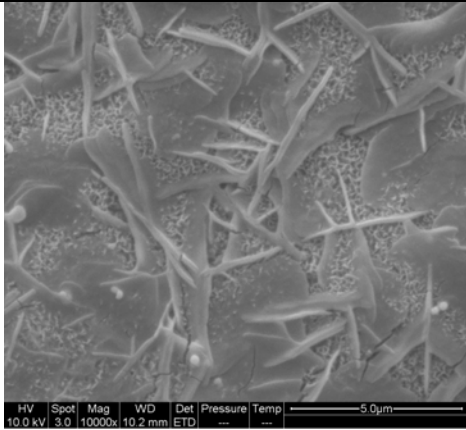
Aluminium 73 face brillante 6000x 1



Aluminium 73 face brillante 6000x 2

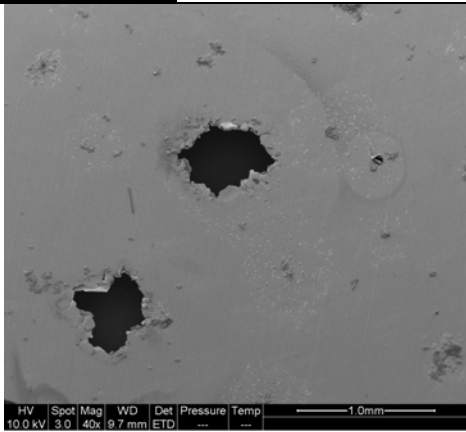


Aluminium 73 face mat 2400x 1

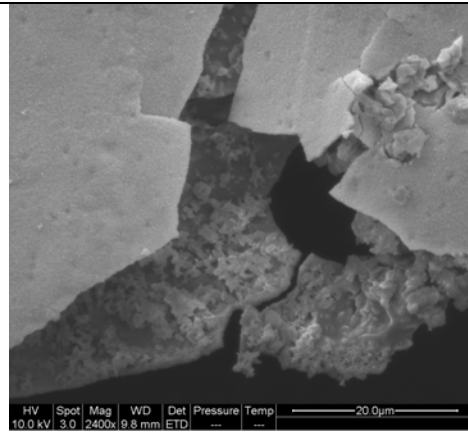


Aluminium 73 face mat 10000x 1

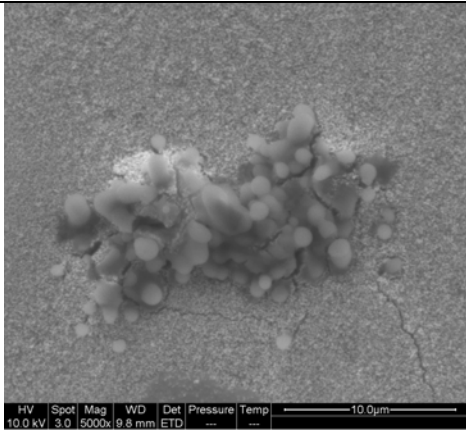
ESEM –Ech74



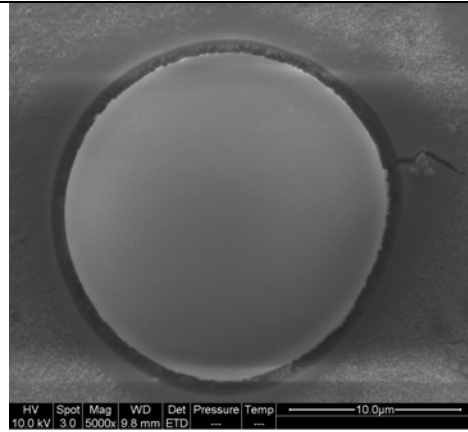
Aluminium 74 face brillante 40x 1



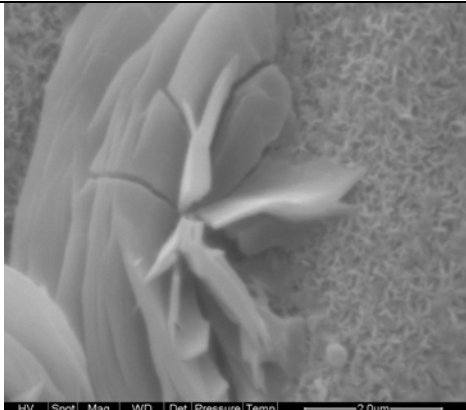
Aluminium 74 face brillante 2400x 1



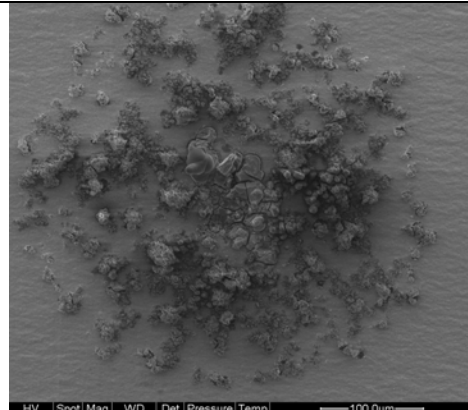
Aluminium 74 face brillante 5000x 1



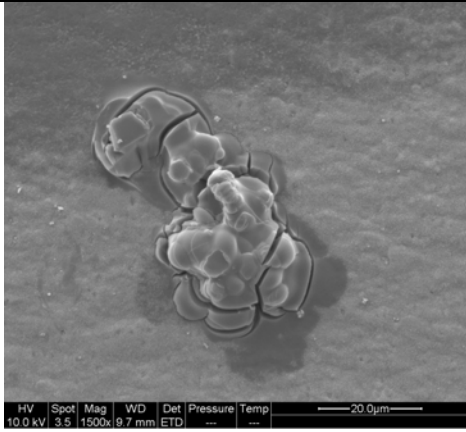
Aluminium 74 face brillante 5000x 2



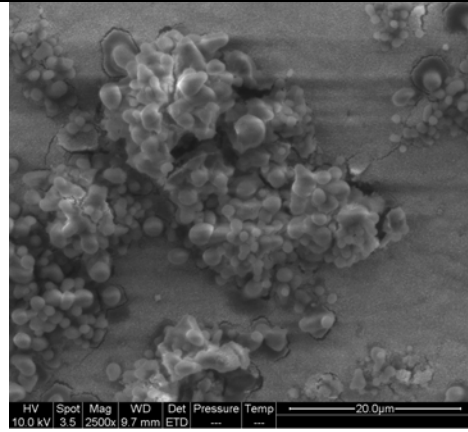
Aluminium 74 face brillante 20000x 1



Aluminium 74 face mat 300x 1

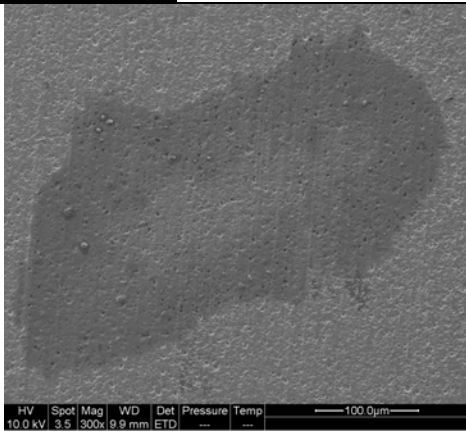


Aluminium 74 face mat 1500x 1

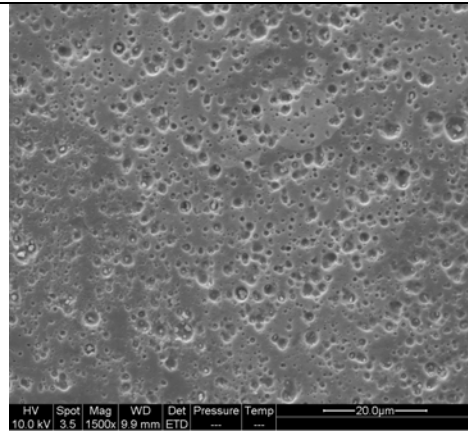


Aluminium 74 face mat 2500x 2

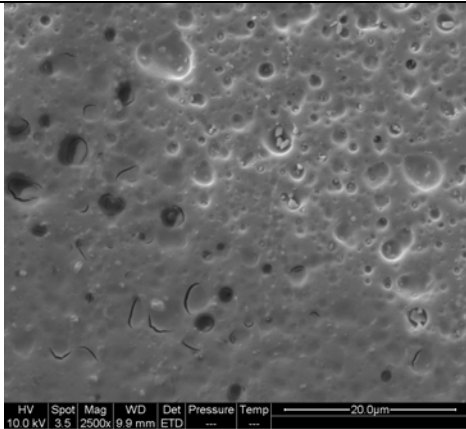
ESEM –Ech58



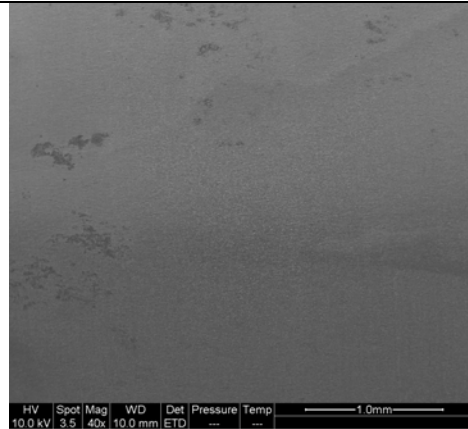
Aluminium 58 face brillante 300x 1



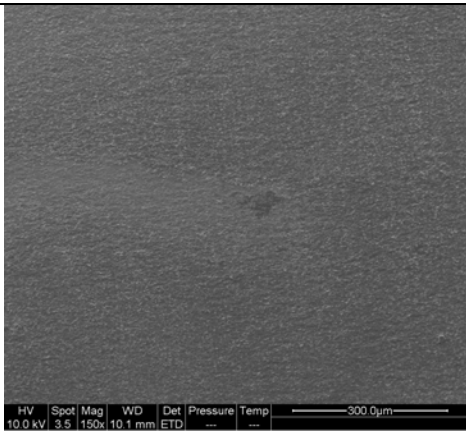
Aluminium 58 face brillante 1500x 1



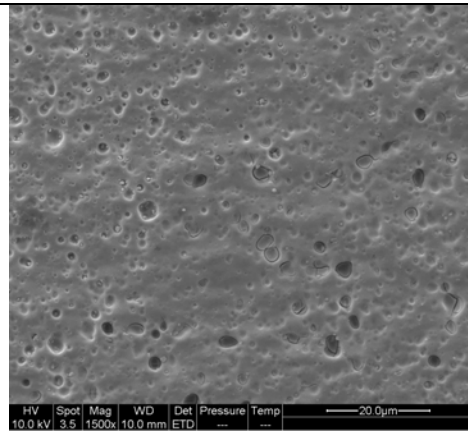
Aluminium 58 face brillante 2500x 1



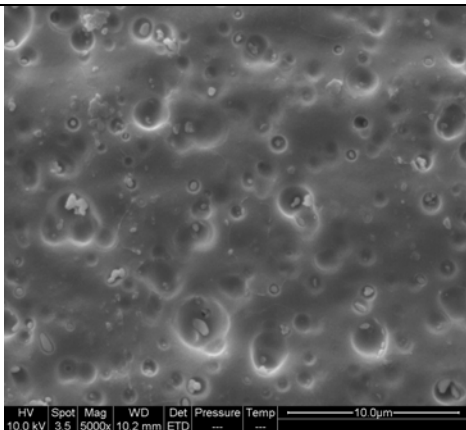
Aluminium 58 face mat 40x 1



Aluminium 58 face mat 150x 1

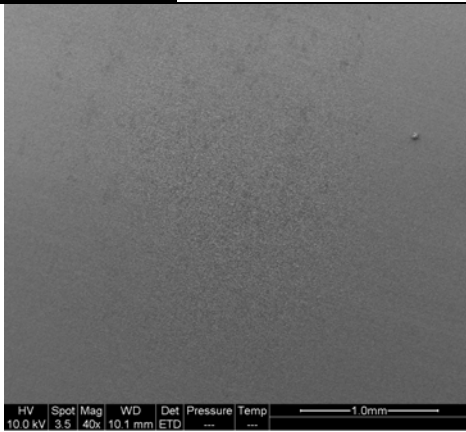


Aluminium 58 face mat 1500x 1

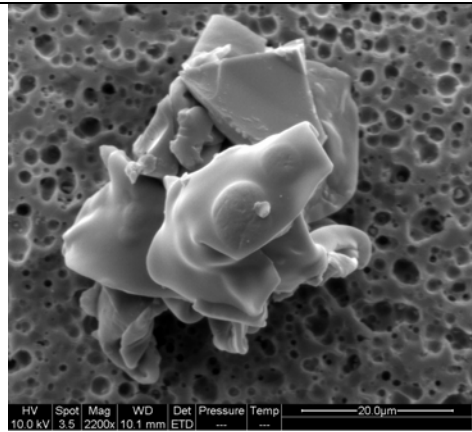


Aluminium 58 face mat 5000x 2

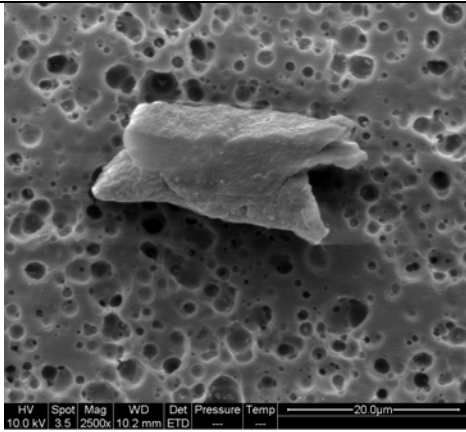
ESEM –Ech59



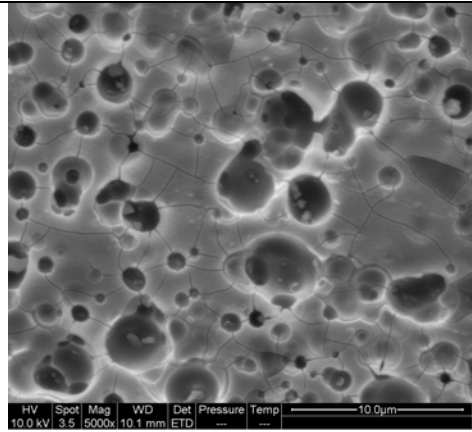
Aluminium 59 face brillante 40x 1



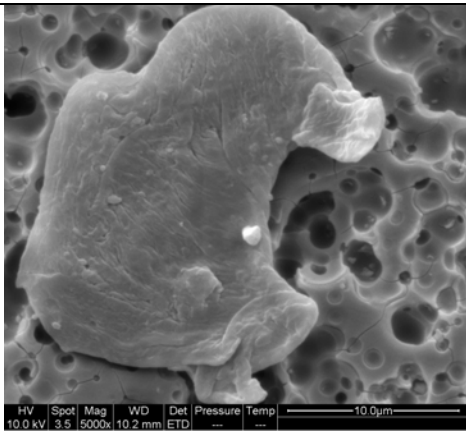
Aluminium 59 face brillante 2200x 1



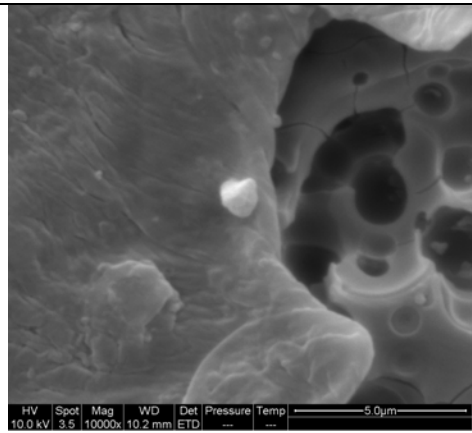
Aluminium 59 face brillante 2500x 1



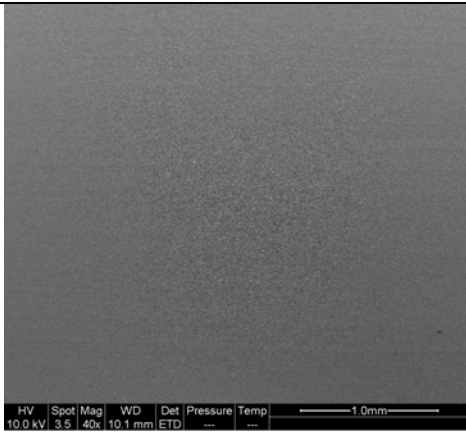
Aluminium 59 face brillante 5000x 1



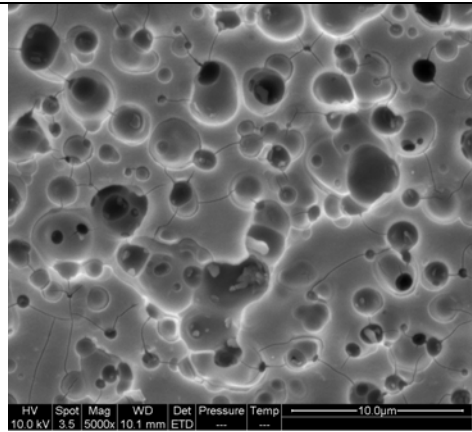
Aluminium 59 face brillante 5000x 2



Aluminium 59 face brillante 10000x 1

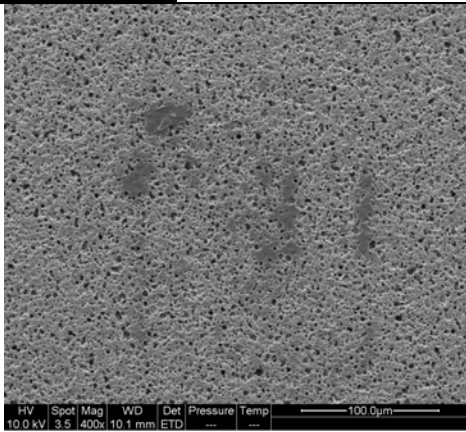


Aluminium 59 face mat 40x 1

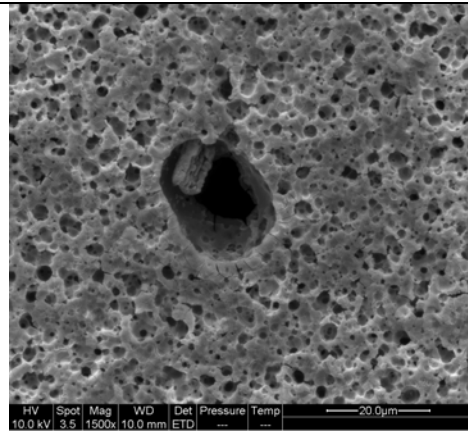


Aluminium 59 face mat 5000x 1

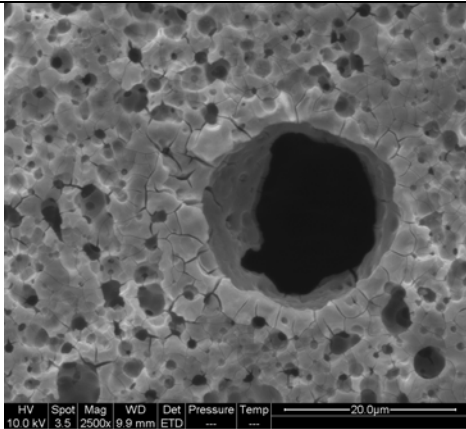
ESEM –Ech60



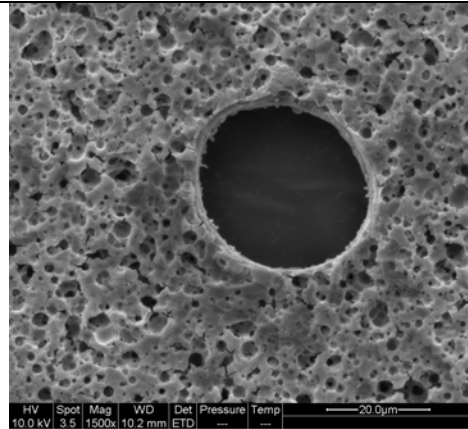
Aluminium 60 face brillante 400x 1



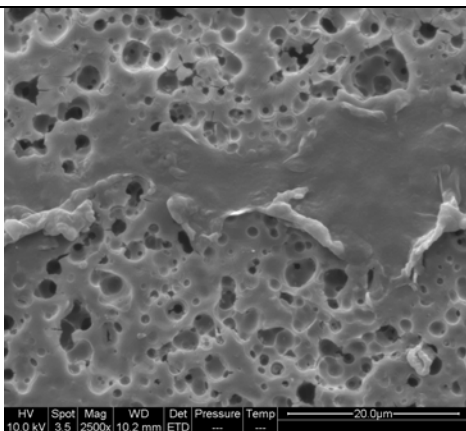
Aluminium 60 face brillante 1500x 1



Aluminium 60 face brillante 2500x 1

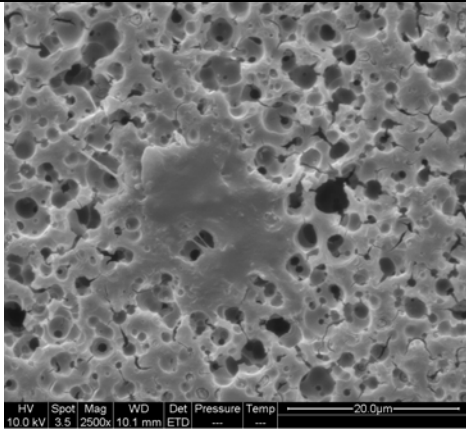


Aluminium 60 face mat 1500x 1

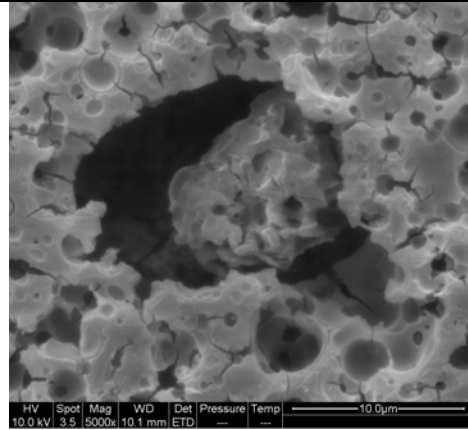


Aluminium 60 face mat 2500x 1

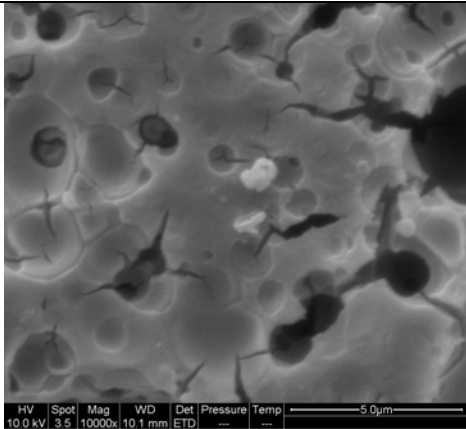
ESEM –Ech61



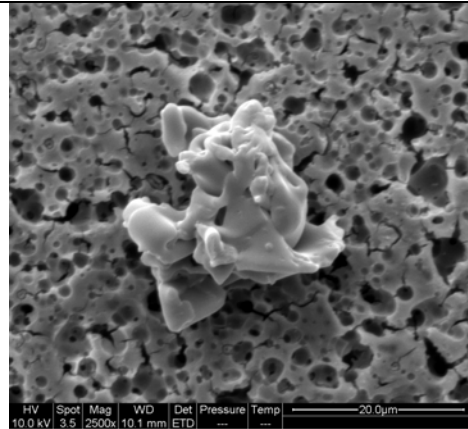
Aluminium 61 face brillante 2500x 1



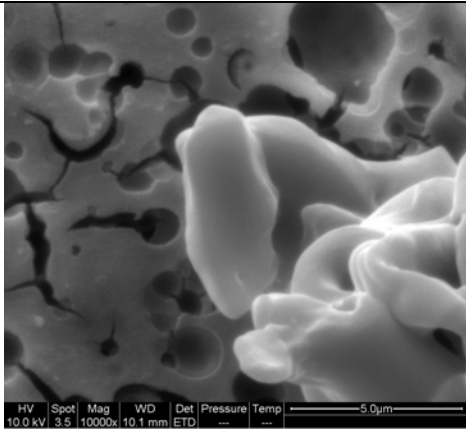
Aluminium 61 face brillante 5000x 1



Aluminium 61 face brillante 10000x 1

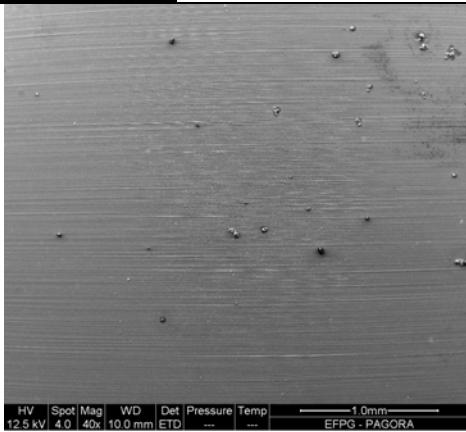


Aluminium 61 face mat 2500x 2

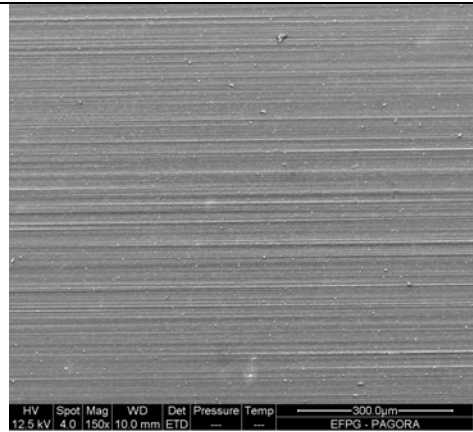


Aluminium 61 face mat 10000x 1

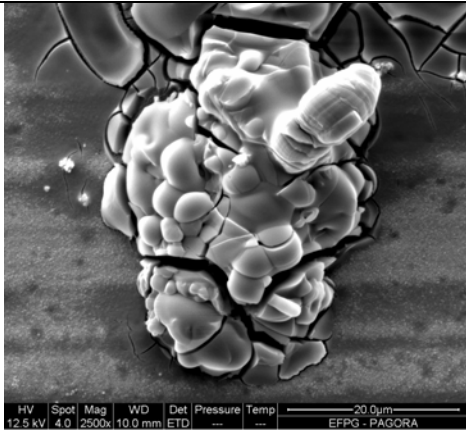
ESEM -Ech81



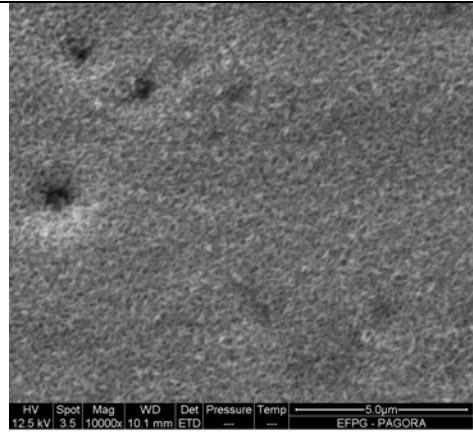
Aluminium 81 surface brillante 40x 1



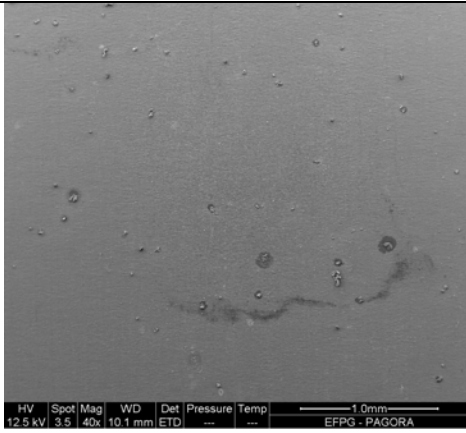
Aluminium 81 surface brillante 150x 1



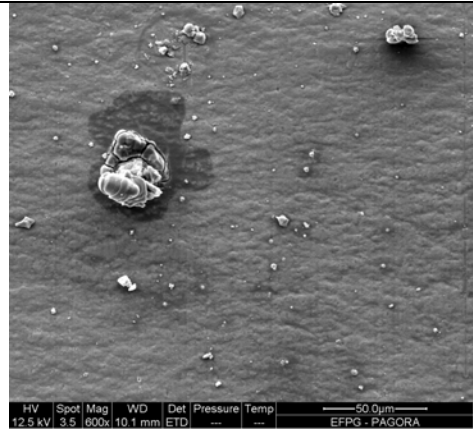
Aluminium 81 surface brillante 2500x 1



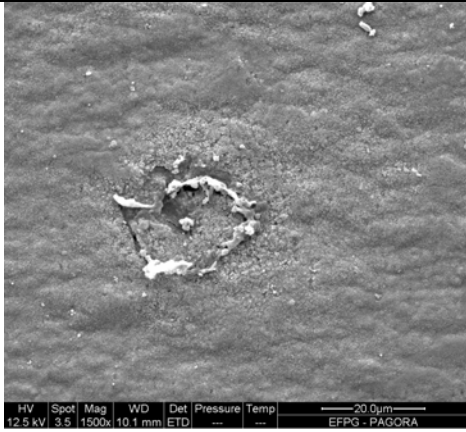
Aluminium 81 surface brillante 10000x 1



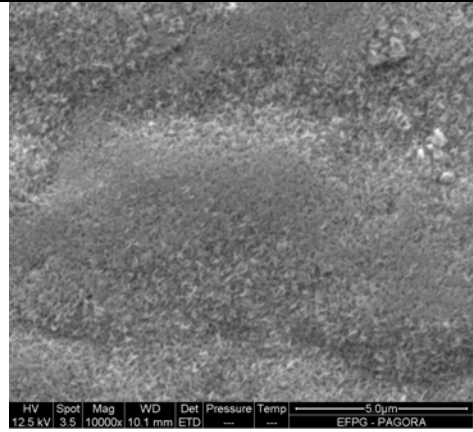
Aluminium 81 surface mat 40x 1



Aluminium 81 surface mat 600x 1

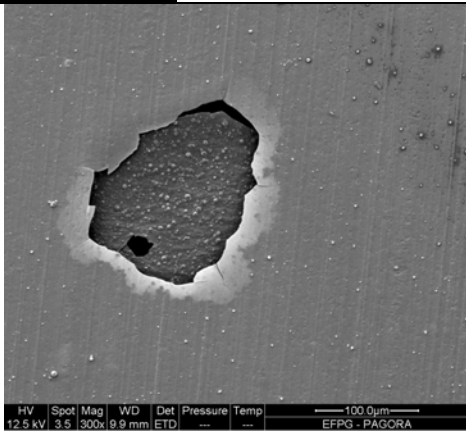


Aluminium 81 surface mat 1500x 1

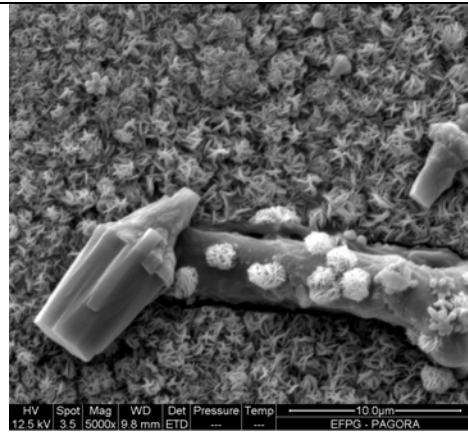


Aluminium 81 surface mat 10000x 1

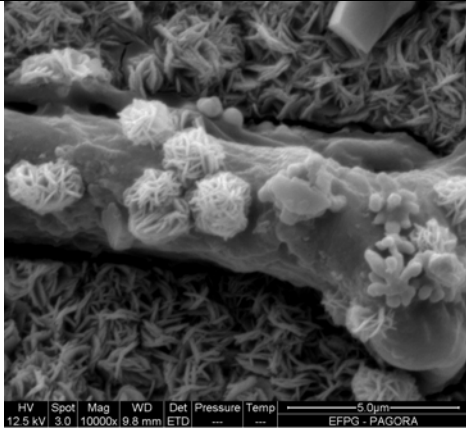
ESEM –Ech82



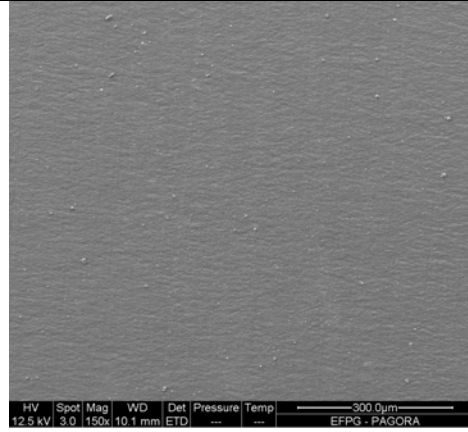
Aluminium 82 surface brillante 300x 1



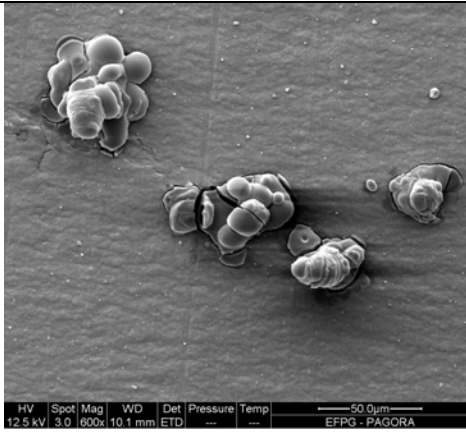
Aluminium 82 surface brillante 5000x 1



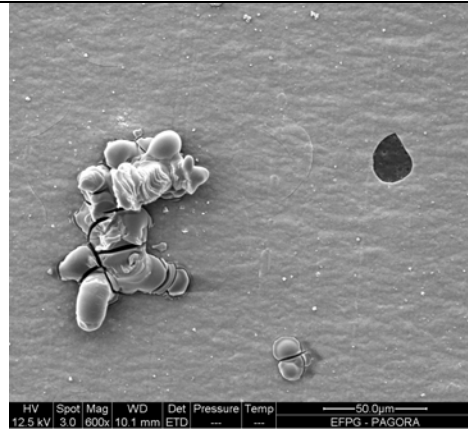
Aluminium 82 surface brillante 10000x 1



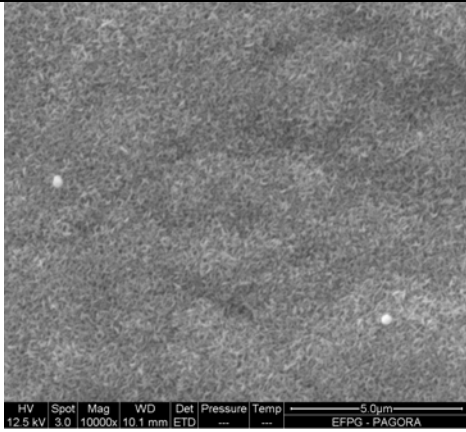
Aluminium 82 surface mat 150x 1



Aluminium 82 surface mat 600x 1



Aluminium 82 surface mat 600x 2



Aluminium 82 surface mat 10000x 1

Annexe 23

Données pour la modélisation thermodynamique

Méthode

La modélisation des équilibres dans le système constitué d'un (oxy-)hydroxyde d'aluminium, d'eau et d'un éventuel ligand met en jeu un grand nombre d'équilibres :

- solubilité du solide.
- protonation/déprotonation et oligomérisation de l'élément Aluminium (III) en solution et seulement en présence de ligand :
- équilibre(s) acido-basique(s) du ligand
- équilibre de formation des complexes entre le ligand et l'aluminium

Dans tous les cas, trois difficultés sont à résoudre :

- données divergentes selon les auteurs (voir exemples ci-dessous), en raison des difficultés expérimentales (phases mal identifiées, phases métastables, retard à l'établissement de l'équilibre, difficultés analytiques,...). Nous avons privilégié quand c'était possible, les données de bases reconnues, telle que celle du National Institute of Standards and Technology (NIST) ou de l'IUPAC (Högfeldt), les données sur lesquelles s'accordent plusieurs auteurs ayant effectué des déterminations indépendantes ou les données permettant de reproduire au mieux les résultats expérimentaux;
- expressions différentes selon les auteurs des constantes se rapportant in fine au même équilibre ; ainsi, le produit de solubilité d'un tri-hydroxyde d'aluminium peut s'exprimer comme :

$$K_s = [\text{Al}(\text{OH})_3]$$

$$K_s = [\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3$$

$$K_s = [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]^3$$

$$K_s = [\text{Al}(\text{OH})_4^-].[\text{H}^+]$$

$$K_s = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] / [\text{OH}^-]$$

- notations différentes selon les auteurs

Contrairement au premier, ces deux derniers points ne posent pas de problème scientifique de fond, mais ils demandent beaucoup de rigueur, d'attention et donc de temps lors de la compilation des données. Nous décrivons ci-dessous les classes de grandeurs compilées.

Solubilité du solide

$$K_s = [\text{Al}(\text{OH})_3^0]$$

$$K_s = [\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3$$

$$K_s = [\text{Al}^{3+}].[\text{OH}^-]^3$$

$$K_s = [\text{Al}(\text{OH})_4^-].[\text{H}^+]$$

$$K_s = [\text{Al}(\text{OH})_4^-] / [\text{OH}^-]$$

La première : $K_s = [\text{Al}(\text{OH})_3^0]_{\text{équilibre}}$ correspond à la réalité mécanistique (Jolivet) mais n'est pratiquement jamais utilisée. Nous avons choisi :

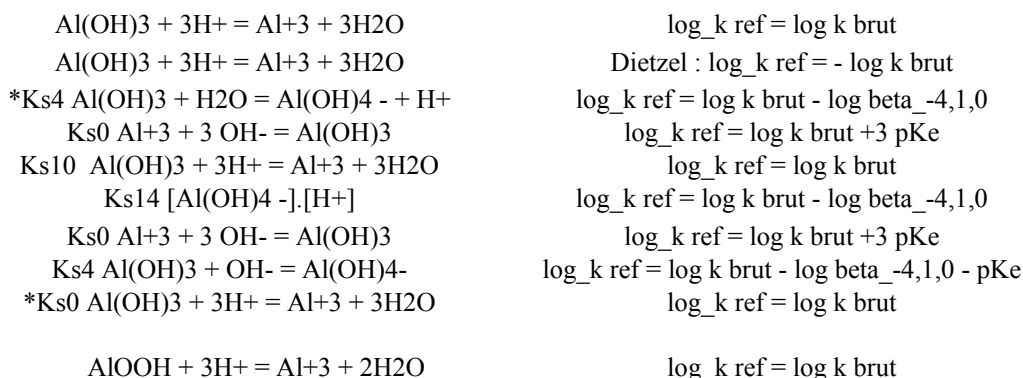
$K_s = [\text{Al}^{3+}] / [\text{H}^+]^3$, constante associée à la réaction : $\text{Al}(\text{OH})_{3,\text{solide}} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 \text{H}_2\text{O}$ dans le cas d'un tri-hydroxyde ou à $\text{Al}(\text{OOH})_{\text{solide}} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$ dans le cas d'un oxy-hydroxyde, qui est la forme privilégiée dans la base de donnée associée à Phreeqc.

Solide		T °C	I	Equation originale	log K brut	Delta H brut	log_k ref	Delta H ref	Source	Source primaire
Gibbsite	Al(OH)3	25	?	Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	7.74	-103.7	7.74		This work	Wesolowski_2006
Gibbsite	Al(OH)3	25	?	Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	-8.04		8.04		Dietzel 2005	Singh 1974
Gibbsite	Al(OH)3	25	?	Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	8.11	-95.5	8.11	-96	wateq4f	
Gibbsite	Al(OH)3	25	?	Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	8.291	-95.4	8.29	-95	minteq.v4	
Gibbsite	Al(OH)3	25	0	*Ks4 Al(OH)3 + H2O = Al(OH)4 - + H+	-14.57		8.43		Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	25	0	Ks0 Al+3 + 3 OH- = Al(OH)3	-33.5		8.49		Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	25	?	Ks10 Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	8.5		8.50		Baes & Mesmer	
Gibbsite	Al(OH)3	25	?	Ks14 [Al(OH)4 -].[H+]	-14.5		8.50		Baes & Mesmer	
Gibbsite	Al(OH)3	25	0	Ks0 Al+3 + 3 OH- = Al(OH)3	-33.5		8.49		Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	25	0	Ks4 Al(OH)3 + OH- = Al(OH)4-	-1.27		7.73		Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	35	0	Ks4 Al(OH)3 + OH- = Al(OH)4-	-1.05				Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	50	0	Ks4 Al(OH)3 + OH- = Al(OH)4-	-0.78				Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	60	0	Ks4 Al(OH)3 + OH- = Al(OH)4-	-0.63				Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	25	extrapolé	*Ks0 Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O			7.77	-87	This work	Högfeldt
Gibbsite	Al(OH)3	60	0	*Ks0 Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	6.17		6.17		Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	100	0	*Ks0 Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	4.62		4.62		Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	150	0	*Ks0 Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	3.16		3.16		Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	200	0	*Ks0 Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	2.15		2.15		Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	250	0	*Ks0 Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	1.36		1.36		Högfeldt	
Gibbsite	Al(OH)3	300	0	*Ks0 Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	0.76		0.76		Högfeldt	
Al(OH)3(am)	Al(OH)3	25	?	Al(OH)3 + 3H+ = Al+3 + 3H2O	10.8	-111.0	10.80	-111	minteq.v4	
Al(OH)3(am)	Al(OH)3	25	Cl- var	Ks0 Al+3 + 3 OH- = Al(OH)3	-30.55		11.44		Högfeldt	
Bayerite		25		Ks14 [Al(OH)4 -].[H+]	-14	-1.2 kcal/mol By => Gi	9.00	-92	Baes & Mesmer	
Bayerite	Al(OH)3	25	0	*Ks4 Al(OH)3 + H2O = Al(OH)4 - + H+	-13.84		9.16		This work d'après B&M	
Boehmite	AlOOH	25	?		7.65	-118.9	7.65	-118.9	This work	Bénézech 2001
Boehmite	AlOOH	25	?	AlOOH + 3H+ = Al+3 + 2H2O	8.578	-117.7	8.58	-118	minteq.v4	
Boehmite	AlOOH	25			8.584	-118.1	8.58	-118	wateq4f	
Boehmite	AlOOH	25	0	AlOOH + 3H+ = Al+3 + 2H2O	8.578	-117.7	8.80	-118	This work d'après autres sources	
Boehmite	AlOOH	25	0	*Ks4 Al(OH)3 + H2O = Al(OH)4 - + H+	-12.45		10.55		Högfeldt	
Diaspore	AlOOH	25	?	AlOOH + 3H+ = Al+3 + 2H2O	6.873	-103.1	6.87		minteq.v4	

La colonne n°5 reproduit l'équation de référence du document original et la notation de son auteur, la colonne "log k brut" donne la valeur telle qu'on la trouve dans le document original (idem en colonne n°7 pour l'enthalpie). Une ambiguïté supplémentaire provient du fait que certains auteurs donnent la constante associée à la réaction de dissolution, d'autres celle associée à la réaction de cristallisation, certains la constante d'association d'autres le produit de solubilité, certains le log, d'autres -log(K), le pK des chimistes...La discrimination est facile, l'erreur de signe donnant clairement des constantes hors de la plage crédible.

La colonne "log_k ref" fournit le logarithme de la constante associée à l'équation de référence indiquée ci-dessus et "Delta H ref" son enthalpie, calculés d'après la valeur originale et les autres constantes nécessaires.

Les relations utilisées sont :



Tous les logarithmes sont à base 10

Notations : pKe, -log(produit ionique de l'eau)

beta_{-4,1,0} : cf protonation/déprotonation de l'élément Aluminium (III) ci après

La colonne "source" indique la source bibliographique, "This work" y indique un calcul effectué dans le cadre de ce travail à partir d'autres données (par exemple en ajustant des données).

La colonne "source primaire" donne éventuellement la source citée dans le travail indiqué à la colonne précédente.

Protonation/déprotonation et oligomérisation de l'élément Aluminium (III) en solution

L'équation de référence retenue est : $p \text{H}^+ + q \text{Al}^{3+} \rightleftharpoons \text{Al}_q\text{H}_p \text{ } (^{3q+p})^+$, dont la constante sera notée $\beta_{p,q,0}$.

La valeur négative pour p réfère à l'équation : $q \text{Al}^{3+} + (-p) \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Al}_q(\text{OH})_{(-p)} \text{ } (^{3q+p})^+ + (-p) \text{H}^+$.

Cette notation peut paraître non intuitive, mais elle se révèle la plus efficace pour ce genre de système en cas de présence supplémentaire d'un ligand.

Elle est aussi cohérente avec celle de Baes & Mesmer, dont elle se déduit par (B&M) $K_{xy} = (\text{This Work}) \beta_{-y,x}$

Complexe formé	T	I	Equation de référence originale	Description donnée originale	Donnée originale	Description donnée retenue	log_k	Delta H (kJ/mol)	Source	Source primaire
H2O	25	0	H+ + OH- = H2O		13.997	pKe	14.00		minteq.v4.dat	NIST46.4
Al(OH)+2	25	0?	Al+3 + H2O = AlOH+2 + H+	log(K)	-4.95	$\beta_{-1,1,0}$	-4.95		Tagirov_2001	
Al(OH)+2	25	0?	Al+3 + H2O = AlOH+2 + H+	ΔH	54.49	ΔH		54.49	Tagirov_2001 (calc This work)	
Al(OH)+2	25			log(K11)	-4.95	$\beta_{-1,1,0}$	-4.95		Bénézech_2001	
Al(OH)+2	25			ΔH	55.46	ΔH		55.46	Bénézech_2001 (calc This work)	
Al(OH)+2	25	0	Al+3 + H2O = AlOH+2 + H+	log_k	-5.00		-5.00		minteq.v4.dat	NIST46.3
Al(OH)+2	25	0	Al+3 + H2O = AlOH+2 + H+	delta_h	47.81			47.81	minteq.v4.dat	NIST46.3
Al(OH)+2	25	0	Al+3 = AlOH+2 + H+	logKxy	-4.97	$\beta_{-1,1,0}$	-4.97		Baes & Mesmer	
Al(OH)2+	25	0?	AlOH+2 + H2O = Al(OH)2+ + H+	log(K)	-5.95	$\beta_{-2,1,0}$	-10.90		Tagirov_2001	
Al(OH)2+	25	0?	AlOH+2 + H2O = Al(OH)2+ + H+	ΔH	58.72	ΔH		113.21	Tagirov_2001 (calc This work)	
Al(OH)2+	25	0		log(K12)	-10.73	$\beta_{-2,1,0}$	-10.73		Bénézech_2001	
Al(OH)2+	25	0		ΔH	112.67	ΔH		112.67	Bénézech_2001 (calc This work)	
Al(OH)2+	25	0	Al+3 + 2H2O = Al(OH)2+ + 2H+	log_k	-10.09	$\beta_{-2,1,0}$	-10.09		minteq.v4.dat	NIST46.3
Al(OH)2+	25	0	Al+3 + 2H2O = Al(OH)2+ + 2H+	delta_h	0.00	ΔH		0	minteq.v4.dat	MTQ3.11
Al(OH)2+	25	0	Al+3 = Al(OH)2+ + 2H+	logKxy	-9.3	$\beta_{-2,1,0}$	-9.30		Baes & Mesmer	
Al(OH)3°	25	0?	Al(OH)2+ + H2O = Al(OH)3° + H+	log(K)	-6.11	$\beta_{-3,1,0}$	-17.01		Tagirov_2001	
Al(OH)3°	25	0?	Al(OH)2+ + H2O = Al(OH)3° + H+	ΔH	38.488	ΔH		151.69	Tagirov_2001 (calc This work)	
Al(OH)3°	25	0		log(K13)	-15.46	$\beta_{-3,1,0}$	-15.46		Bénézech_2001	
Al(OH)3°	25	0		ΔH	129.28	ΔH		129.28	Bénézech_2001 (calc This work)	
Al(OH)3°	25	0	Al+3 + 3H2O = Al(OH)3 + 3H+	log_k	-16.79	$\beta_{-3,1,0}$	-16.79		minteq.v4.dat	NIST46.3
Al(OH)3°	25	0	Al+3 + 3H2O = Al(OH)3 + 3H+	delta_h	0.00	ΔH		0	minteq.v4.dat	MTQ3.11
Al(OH)3°	25	0	Al+3 = Al(OH)3° + 3H+	logKxy	-15	$\beta_{-3,1,0}$	-15.00		Baes & Mesmer	
Al(OH)4-	25	0?	Al(OH)3° + H2O = Al(OH)4- + H+	log(K)	-5.8	$\beta_{-4,1,0}$	-22.81		Tagirov_2001	
Al(OH)4-	25	0?	Al(OH)3° + H2O = Al(OH)4- + H+	ΔH	23.792	ΔH		175.49	Tagirov_2001 (calc This work)	
Al(OH)4-	25	0		log(K14)	-22.78	$\beta_{-4,1,0}$	-22.78		Bénézech_2001	
Al(OH)4-	25	0		ΔH	178.38	ΔH		178.38	Bénézech_2001 (calc This work)	
Al(OH)4-	25	0	Al+3 + 4H2O = Al(OH)4- + 4H+	log_k	-22.688	$\beta_{-4,1,0}$	-22.69		minteq.v4.dat	NIST46.3
Al(OH)4-	25	0	Al+3 + 4H2O = Al(OH)4- + 4H+	delta_h	173.24	ΔH		173.24	minteq.v4.dat	NIST46.3
Al(OH)4-			Al+3 = Al(OH)4- + 4 H+	logKxy	-23	$\beta_{-4,1,0}$	-23.00		Baes & Mesmer	
Al2(OH)2+4			2 Al+3 = Al2(OH)2+4 + 2 H+	logKxy	-7.7	$\beta_{-2,2,0}$	-7.70	78.166	Baes & Mesmer	
Al3(OH)4+5			3 Al+3 = Al3(OH)4+5 + 4 H+	logKxy	-13.94	$\beta_{-4,3,0}$	-13.94	147.55	Baes & Mesmer	
Al13O4(OH)24+7			13 Al+3 = Al13O4(OH)24(H2O)12+7 + 32 H+	logKxy	-98.73	$\beta_{-32,13,0}$	-98.73	1165.4	Baes & Mesmer	

Equilibre(s) acido-basique(s) du ligand

L'équation de référence retenue est : $p H^+ + r L^z \rightleftharpoons L_r H_p (z-r)^-$, dont la constante sera notée $\beta_{p,0,r}$.

Cas du ligand Citrate⁻³ (C₆H₅O₇⁻³) :

Compl exe formé	T	I	Equation de référence originale	Description donnée originale	Donnée originale	Description donnée modifiée	log K	Delta H (kJ/mol)	Source	Source primaire	Calcul logK
L-3 + H+ = HL-2											
HL-2			$p H^+ + r L^{-3} = L_r H_p (z-r)^-, \beta_{p,0,r}$			beta_101	6.40		This work	minteq.v4.dat	
HL-2	25	0.6	$H_3L = H_{3,r}L^{r-} + nH^+, \beta_{n,0,1}$	$\beta_{2,0,1}$	-6.85	beta_101	5.22		Ohman 1983		$\beta_{2,0,1} - \beta_{3,0,1}$
HL-2	25	1	HL/H.L	Log K	5.33	beta_101	5.33		Martell & Smith Critical Stability		Log K
HL-2	25	0.1	HL/H.L	Log K	5.69	beta_101	5.69		Martell & Smith Critical Stability		Log K
HL-2	25	0 ?	Citrate ³⁻ + H ⁺ = HCitrate ²⁻	pK _{H3C}	-6.37	beta_101	6.37		Dietzel 2005	Boudot 1994	-pK _{H3C}
HL-2	25	0	HL/H.L	Log K	6.396	beta_101	6.40		Martell & Smith Critical Stability		=
HL-2	25	0	HL/H.L	ΔH	0.8	ΔH		0.8	Martell & Smith Critical Stability		=
HL-2	25	0	H+ + Citrate-3 = H(Citrate)-2	log_k	6.396	beta_101	6.40		minteq.v4.dat	NIST46.2	=
HL-2	25	0	H+ + Citrate-3 = H(Citrate)-2	ΔH	3.3472	ΔH		3.3472	minteq.v4.dat	NIST46.2	=
HL-2	25	?	HL-2 = H+ + L-3	-logK _{g2}	-6.397	beta_101	6.40		Bi 1996	several	-(-logK _{g2})
HL-2	25	0		log K3a	-6.397	beta_101	6.40		Bénézech 1997b		-log K3a
HL-2	25	0		ΔH^*3a	-3.6	ΔH		3.6	Bénézech 1997b		-\Delta H^*3a
L-3 + 2 H+ = H2L-											
H2L-			$p H^+ + r L^{-3} = L_r H_p (z-r)^-, \beta_{p,0,r}$			beta_201	11.16		This work	minteq.v4.dat	
H3L	25	0.6	$H_3L = H_{3,r}L^{r-} + nH^+, \beta_{n,0,1}$	$\beta_{-1,0,1}$	-2.77	beta_201	9.30		Ohman 1983		$\beta_{-1,0,1} - \beta_{-3,0,1}$
H2L-	25	1	H2L/H.L.H	Log K	4.08	beta_201	9.41		Martell & Smith Critical Stability		Log K + LogK(HL/H.L)
H2L-	25	0.1	H2L/H.L.H	Log K	4.35	beta_201	10.04		Martell & Smith Critical Stability		Log K + LogK(HL/H.L)
H2L-	25	0		log K2a	-4.759	beta_201	11.156		Bénézech 1997b		-log K3a - log K2a
H2L-	25	0		ΔH^*2a	2.2	ΔH		1.40	Bénézech 1997b		-\Delta H^*3a - DH^*2a
H2L-	25	0	H2L/H.L.H	Log K	4.761	beta_201	11.16		Martell & Smith Critical Stability		Log K + LogK(HL/H.L)
H2L-	25	0	H2L/H.L.H	ΔH	-0.58	ΔH		0.22	Martell & Smith Critical Stability		$\Delta H(HL/H.L) + \Delta H(H2L/H.L.H)$
H2L-	25	0	2H+ + Citrate-3 = H2(Citrate)-	log_k	11.157	beta_201	11.16		minteq.v4.dat	NIST46.2	=
H2L-	25	0	2H+ + Citrate-3 = H2(Citrate)-	ΔH	1.297	ΔH		1.297	minteq.v4.dat	NIST46.2	=
H2L-	25	?	H2L- = H+ + HL-2	-logK _{g2}	-4.76	beta_201	11.16		Bi 1996	several	-(-logK _{g2}) - (-logK _{g2})
H2L-	25	0?	Citrate ³⁻ + 2 H ⁺ = H ₂ Citrate ¹⁻	pK _{H2C}	-11.2	beta_201	11.20		Dietzel 2005	Boudot 1994	-pK _{H2C}
L-3 + 3 H+ = H3L											
H3L			$p H^+ + r L^{-3} = L_r H_p (z-r)^-, \beta_{p,0,r}$			beta_301	14.29		This work	minteq.v4.dat	
L-3	25	0.6	$H_3L = H_{3,r}L^{r-} + nH^+, \beta_{n,0,1}$	$\beta_{-3,0,1}$	-12.067	beta_301	12.07		Ohman 1983		$-\beta_{-3,0,1}$
H3L	25	1	H3L/H2L.H	Log K	2.8	beta_301	12.21		Martell & Smith Critical Stability		Log K + LogK(H2L/H.L.H) + LogK(HL/H.L)
H3L	25	0.1	H3L/H2L.H	Log K	2.87	beta_301	12.91		Martell & Smith Critical Stability		Log K + LogK(H2L/H.L.H) + LogK(HL/H.L)
H3L	25	0?	Citrate ³⁻ + 3 H ⁺ = H ₃ Citrate	pK _{H3C}	-14.17	beta_301	14.17		Dietzel 2005	Boudot 1994	-pK _{H3C}
H2L-	25	0	LH3=LH2- + H+	log K1a	-3.127	beta_301	14.28		Bénézech 1997b		-log K3a - log K2a - log K1a
H2L-	25	0	LH3=LH2- + H+	ΔH^*1a	4.1	ΔH		-2.70	Bénézech 1997b		-\Delta H^*3a - DH^*2a - DH^*1a
H3L	25	0	H3L/H2L.H	Log K	3.128	beta_301	14.29		Martell & Smith Critical Stability		Log K + LogK(H2L/H.L.H) + LogK(HL/H.L)
H3L	25	0	H3L/H2L.H	ΔH	-1	ΔH		0.297	Martell & Smith Critical Stability		$\Delta H(HL/H.L) + \Delta H(H2L/H.L.H) + \Delta H(H3L/H2L.H)$
H3L	25	0	3H+ + Citrate-3 = H3(Citrate)	log_k	14.285	beta_301	14.29		minteq.v4.dat	NIST46.2	=
H3L	25	0	3H+ + Citrate-3 = H3(Citrate)	ΔH	-2.7614	ΔH		-2.7614	minteq.v4.dat	NIST46.2	=
H2L-	25	?	H3L=H+ + H2L-	-logK _{g1}	-3.13	beta_301	14.29		Bi 1996	several	-(-logK _{g2}) - (-logK _{g2}) - (-logK _{g1})

Autres ligands :

Ligand	Ligand	Cation	T	I	Description donnée brute	Donnée brute	Source	Source primaire			
(COO)2-2	Oxalate	H+	20	0.1	K1	3.82	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
(COO)2-2	Oxalate	H+	20	1	K1	3.65	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
(COO)2-2	Oxalate	H+	20	0.1	K2	1.26	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
(COO)2-2	Oxalate	H+	20	1	K2	1.06	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
(COO)2-2	Oxalate	H+	25	?	H2L = H+ + HL-	-1.23	Bi 1996	div			
(COO)2-2	Oxalate	H+	25	?	HL- = H+ + L2-	-4.19	Bi 1996	div			
C3H5O3-	Lactate	H+	25	0.1	K1	3.77	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3-	Lactate	H+	25	1	K1	3.63	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				

Equilibre de formation des complexes entre le ligand et l'aluminium

L'équation de référence retenue est : $p H^+ + q Al^{3+} + r L^{z-} \rightleftharpoons Al_q L_r H_p (^{3q-zr+p})^+$, dont la constante sera notée $\beta_{p,q,r}$.

Cas du citrate :

Complexe formé	T	I	Equation de référence originale	Description donnée originale	Donnée originale	Description donnée modifiée	log K	Delta H (kJ/mol)	Source	Source primaire	Calcul logK
Al+3 + Citrate-3 = Al(Citrate)											
AIL			$p H^+ + q Al^{3+} + r L^{3-} = Al_q L_r H_p (^{3q-3r+p})^+$, $\beta_{p,q,r}$			beta_011	9.97		This work	minreq.v4.dat	
AIL	25	0.6	$p H^+ + q Al^{3+} + r H_2 L = Al_q H_p H_2 L_r (^{3q+2p})^+$, $\beta_{p,q,r}$	$\beta_{3,1,1}$	-4.925	beta_011	7.14		Ohman 1983		$\beta_{3,1,1} - \beta_{3,0,1}$
AIL	?	0	$Al^{3+} + citrate^{3-} = Al(citrate)$	log K	7.37	beta_011	7.37		Kuan 2005	MINTEQA2	log K
AIL	37	0.15	$q Al^{3+} + p L^{3-} + r H^+ = Al_q L_p H_r$	$p=q=1$, log β	8.246	beta_011	8.25		Venturini 1989		log β
AIL	?	?	$Al^{3+} + 3 H_2 L = AlL + 3 H^+$	log(β)	-4.92	beta_011	9.37		de Noronha 2007	Ohman 1988	log(β)+log(beta_301)
AIL	?	0	$Al^{3+} + Cit^{3-} = AlCit$	log K	9.63	beta_011	9.63		Sutheimer 1995		log K
AIL	?	0	$Al^{3+} + Cit^{3-} = AlCit$	log K	9.66	beta_011	9.66		Sutheimer 1995	Smith & Martell	log K
AIL	25	0?	$Al^{3+} + Citrate^{3-} = AlCitrate^0$	pK _{AIC}	-9.72	beta_011	9.72		Dietzel 2005	Boudot 1994	-pK _{AIC}
AIL	25	0	$Al^{3+} + Citrate^{3-} = AlCitrate^0$	log_k	9.97	beta_011	9.97		minreq.v4.dat	NIST46.2	=
AIL	25	?	$Al^{3+} + L^{-3} = AIL$	logK _{O1}	20	beta_011	20.00		Bi 1996	div	logK _{O1}
Al+3 + 2 Citrate-3 = Al(Citrate)2-3											
AIL2-3			$p H^+ + q Al^{3+} + r L^{3-} = Al_q L_r H_p (^{3q-3r+p})^+$, $\beta_{p,q,r}$			beta_012	14.80		This work	minreq.v4.dat	
AIL2-3	25	0.6	$p H^+ + q Al^{3+} + r H_2 L = Al_q H_p H_2 L_r (^{3q+2p})^+$, $\beta_{p,q,r}$	$\beta_{6,1,2}$	-12.53	beta_012	11.60		Ohman 1983		$\beta_{6,1,2} - 2 \beta_{3,0,1}$
AIL2	37	0.15	$q Al^{3+} + p L^{3-} + r H^+ = Al_q L_p H_r$	$p=2$, $q=1$, log β	13.1	beta_012	13.10		Venturini 1989		log β
AIL2-3	?	0	$Al^{3+} + 2 Citrate^{3-} = Al(Citrate)2-3$	log K	13.9	beta_012	13.90		Kuan 2005	MINTEQA2	log K
AIL2-3	25	0	$Al^{3+} + 2 Citrate^{3-} = Al(Citrate)2-3$	log_k	14.8	beta_012	14.80		minreq.v4.dat	NIST46.2	=
AIL2-3	?	?	$AIL + L^{-3} = AIL2-3$		5	beta_012	14.97		Karbouj 2004	Martin 1991	orig.+beta_011
AIL2-3	25	0?	$Al^{3+} + 2 Citrate^{3-} = Al(Citrate)_2^{-3}$	pK _{AIC2}	-14.98	beta_012	14.98		Dietzel 2005	Boudot 1994	-pK _{AIC2}
Al+3 + Citrate-3 + H+ = AlH(Citrate)+											
AILH+			$p H^+ + q Al^{3+} + r L^{3-} = Al_q L_r H_p (^{3q-3r+p})^+$, $\beta_{p,q,r}$			beta_111	12.85		This work	minreq.v4.dat	
AILH+	25	?	$Al^{3+} + H^+ + L^{-3} = AlHL +$	logK _{O2}	7	beta_111	7.00		Bi 1996	div	logK _{O2}
AILH+	25	0.6	$p H^+ + q Al^{3+} + r H_2 L = Al_q H_p H_2 L_r (^{3q+2p})^+$, $\beta_{p,q,r}$	$\beta_{2,1,1}$	-2.68	beta_111	9.39		Ohman 1983		$\beta_{2,1,1} - \beta_{3,0,1}$
AILH	?	?	$Al^{3+} + LH^{-2} = AlHL +$		4.7	beta_111	10.39		Karbouj 2004	Smith & Martell 1989	
AILH+	37	0.15	$q Al^{3+} + p L^{3-} + r H^+ = Al_q L_p H_r$	$p=q=r=1$, log β	10.5	beta_111	10.50		Venturini 1989		log β
AILH+	?	0.1	$Al^{3+} + HCl^{2-} = AlClH +$	log K	5.21	beta_111	10.90		Sutheimer 1995	Smith & Martell	K + Log K (HL/H.L, l=C)
AILH+	25	0?	$Al^{3+} + Citrate^{3-} + H^+ = AlHCitrate^+$	pK _{AHC}	12.04	beta_111	12.04		Dietzel 2005	Boudot 1994	-pK _{AHC}
AILH+	?	0	$Al^{3+} + H^+ + citrate^{3-} = AlH(citrate)^+$	log K	12.85	beta_111	12.85		Kuan 2005	MINTEQA2	log K
AILH+	25	0	$Al^{3+} + Citrate^{3-} + H^+ = AlH(Citrate)^+$	log_k	12.85	beta_111	12.85		minreq.v4.dat	NIST46.2	=
AILH+	?	0	$Al^{3+} + Cit^{3-} + H^+ = AlCitH +$	log K	12.926	beta_111	12.93		Sutheimer 1995	calc from Smi	log K
Al+3 + Citrate-3 + H2O = AlOHCitrate- + H+ , AlOHCitrate- = Al(CitrateH-1)- + H2O											
AlOHL-			$p H^+ + q Al^{3+} + r L^{3-} = Al_q L_r H_p (^{3q-3r+p})^+$, $\beta_{p,q,r}$			beta_-111	3.59		This work	Ohman 1988	
AlOHL-	25	0?	$Al^{3+} + Citrate^{3-} + OH^- = AlOHCitrate^-$	pK _{AlOHC}	-6.66	beta_-111	-7.34		Dietzel 2005	Boudot 1994	-pK _{AlOHC} +pK _b
AlHL-1-	?	0	$Al^{3+} + Cit^{3-} = AlCit(-H)^- + H^+$	log K	2.93	beta_-111	2.93		Sutheimer 1995		log K
AlHL-1-	?	0.1	$Al^{3+} + Cit^{3-} = AlCit(-H)^- + H^+$	log K	3.19	beta_-111	3.19		Sutheimer 1995	calc from Smi	log K
AlHL-1-	25	0.6	$p H^+ + q Al^{3+} + r H_2 L = Al_q H_p H_2 L_r (^{3q+2p})^+$, $\beta_{p,q,r}$	$\beta_{4,1,1}$	-8.48	beta_-111	3.59		Ohman 1988		$\beta_{4,1,1} - \beta_{3,0,1}$
AlOHL-	25	?	$Al^{3+} + OH^- + L^{-3} = AlOHL^-$	logK _{O3}	30.6	beta_-111	16.60		Bi 1996	div	logK _{O3} - pK _b
Al+3 + 2 Citrate-3 + H2O = AlOHCitrate)2-4 + H+ , AlOHCitrate)2-4 = Al(Citrate)(CitrateH-1)-4 + H2O											
AlOHL2-4			$p H^+ + q Al^{3+} + r L^{3-} = Al_q L_r H_p (^{3q-3r+p})^+$, $\beta_{p,q,r}$			beta_-112	6.80		This work	Venturini 1989	
AlOHL2-4	25	0?	$Al^{3+} + 2 Citrate^{3-} + OH^- = AlOHCitrate)_2^{-4}$	pK _{AlOHC2}	-8.49	beta_-112	-5.51		Dietzel 2005	Boudot 1994	-pK _{AlOHC2} - pK _e
AIL2H-1	37	0.15	$q Al^{3+} + p L^{3-} + r H^+ = Al_q L_p H_r$	$p=2$, $q=1$, $r=-1$, log β	6.8	beta_-112	6.80		Venturini 1989		log β
Al+3 + Citrate-3 + 2 H2O = Al(OH)2Citrate-2 + 2H+ , Al(OH)2Citrate-2 = Al(CitrateH-1)2-2 + 2 H2O											
Al(OH)2L-2			$p H^+ + q Al^{3+} + r L^{3-} = Al_q L_r H_p (^{3q-3r+p})^+$, $\beta_{p,q,r}$			beta_-212	-2.64		This work	Ohman 1988	
AlOHLH-1	25	0.6	$p H^+ + q Al^{3+} + r H_2 L = Al_q H_p H_2 L_r (^{3q+2p})^+$, $\beta_{p,q,r}$	$\beta_{5,1,1}$	-14.71	beta_-212	-2.64		Ohman 1988		$\beta_{5,1,1} - \beta_{3,0,1}$
AlOH2L-2	25	0?	$Al^{3+} + Citrate^{3-} + 2 OH^- = Al(OH)_2 Citrate^{2-}$	pK _{AlOH2C}	-0.43	beta_-212	-27.56		Dietzel 2005	Boudot 1994	-pK _{AlOH2C} - 2 pK _e
AlOH2L-2	37	0.15	$q Al^{3+} + p L^{3-} + r H^+ = Al_q L_p H_r$	$p=2$, $q=1$, $r=-2$, log β	-0.21	beta_-212	-0.21		Venturini 1989		log β
3 Al+3 + 3 Citrate-3 + 4 H2O = Al3(OH)4(Citrate)3-4 + 4 H+											
Al3(OH)4L3-4			$p H^+ + q Al^{3+} + r L^{3-} = Al_q L_r H_p (^{3q-3r+p})^+$, $\beta_{p,q,r}$			beta_-433	15.09		This work	Venturini 1989	
Al3(OH)4L3-4	25	0.6	$3 Al^{3+} + 3 LH_3 = Al3OH(L(H-1))3-4 + 13 H^+$	$\beta_{13,3,3}$	-21.77	beta_-433	14.43		Ohman 1983		$\beta_{13,3,3} - 3 \beta_{3,0,1}$
AlOH2L-2	37	0.15	$q Al^{3+} + p L^{3-} + r H^+ = Al_q L_p H_r$	$p=3$, $q=3$, $r=-4$, log β	15.085	beta_-433	15.09		Venturini 1989		log β
3 Al+3 + 3 Citrate-3 + 7 H2O = Al3(OH)7(Citrate)3-7 + 7 H+											
Al3OH4(H-1)L3-7			$p H^+ + q Al^{3+} + r L^{3-} = Al_q L_r H_p (^{3q-3r+p})^+$, $\beta_{p,q,r}$			beta_-733	-10.91		This work	Ohman 1988	
Al3OH4(H-	25	0.6	$p H^+ + q Al^{3+} + r H_2 L = Al_q H_p H_2 L_r (^{3q+2p})^+$, $\beta_{p,q,r}$	$\beta_{16,1,1}$	-47.11	beta_-733	-10.91		Ohman 1988		$\beta_{16,1,1} - 3 \beta_{3,0,1}$
2 Al+3 + 2 Citrate-3 + 2 H2O = Al2(OH)2(Citrate)2-2 + 2 H+											
Al2(OH)2L2-2			$p H^+ + q Al^{3+} + r L^{3-} = Al_q L_r H_p (^{3q-3r+p})^+$, $\beta_{p,q,r}$			beta_-222	12.70		This work	Venturini 1989	
Al2(OH)2L2	37	0.15	$q Al^{3+} + p L^{3-} + r H^+ = Al_q L_p H_r$	$p=2$, $q=2$, $r=-2$, log β	12.7	beta_-222	12.70		Venturini 1989		log β

Autres ligands :

Ligand	Ligand	Cation	T	I	Description donnée brute	Donnée brute	Source	Source primaire			
(COO)2 -2	Oxalate	Al +3	25	1	K1	6.06	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
(COO)2 -2	Oxalate	Al +3	25	1	beta 2	11.09	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
(COO)2 -2	Oxalate	Al +3	25	1	beta 3	15.12	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
(COO)2 -2	Oxalate	Al +3	25	1	K1	4.9	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
(COO)2 -2	Oxalate	Al +3	25	?	Al +3 + L -2 = AIL +	7.26	Bi 1996	div			
(COO)2 -2	Oxalate	Al +3	25	?	Al +3 + 2L -2 = AIL2 -	13	Bi 1996	div			
(COO)2 -2	Oxalate	Al +3	25	?	Al +3 + 3L -2 = AIL3 -3	16.3	Bi 1996	div			
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	?	?	K1	0.85	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	?	?	beta 2	2.92	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	?	?	K(Al3+ 2 C3H4O3 -2 = Al (C3H4O3)2 -	23.05	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	?	?	beta 3	3.79	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	?	?	K(Al +3 + L- + 2OH- = AlOHC3H4O3	8.49	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	?	?	K(Al +3 + L- + 3OH- = Al(OH)2_C3H4O3 -	24.58	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	20	0.2	K1	2.38	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	20	0.2	beta 2	4.56	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	20	0.2	beta 3	6.66	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	?	?	K(Al3+ C3H5O3- = AlC3H5O3 2+)	4.46	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				
C3H5O3 -	Lactate	Al +3	?	?	K(Al3+ + 2 C3H5O3- = Al C3H5O3)2 +)	6.5	Perrin, Stability Constants of Metal-ion complexes, part B Organic Ligands				

Références bibliographiques de l'annexe 23

Baes, C.F., Mesmer, R.E., « The hydrolysis of Cations », Krieger, Malabar, (1986)

Bénézeth, P., Palmer D. A., Wesolowski, D. J., Aqueous high-temperature solubility studies. II. The solubility of boehmite at 0.03 m ionic strength as a function of temperature and pH as determined by in situ measurements *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 13, pp. 2097–2111, (2001)

Bénézeth, P., Palmer D. A., Wesolowski, D. J., Dissociation Quotients for Citric Acid in Aqueous Sodium Chloride Media to 150°C, *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 26, No. 1, (1997) cited as Bénézeth_1997b

Bi, S., A model describing the complexing effect in the leaching of aluminum from cooking utensils, *Environmental Pollution*, 92 (1) 85-89 (1996)

Boudot, J.P., Merlet, D., Maitat, O. Validation of an operational procedure for aluminum speciation in soil solutions and surface waters, *Sci. Total Environ.* 158 237-252 (1994)

de Noronha, A. L. O., Guimaraes, L., Duarte, H.A., Structural and Thermodynamic Analysis of the First Mononuclear Aqueous Aluminum Citrate Complex Using DFT Calculations, *J. Chem. Theory Comput.*, 3, 930-937 (2007)

Dietzel, M., Böhme, G., The dissolution rates of gibbsite in the presence of chloride, nitrate, silica, sulfate, Högfeldt, Eric, Perrin, D.D. "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", IUPAC Chemical Data Series, No.21-22 Pergamon Press, Oxford (1979-1982)

Jolivet, J.P., "Metal Oxide Chemistry and Synthesis", Wiley, Chichester, (2000)

Karbouj 2004 : this work

Kuan, W.H., Wang, M.K., Huang, P.M., Wu, C.W., Chang, C.M., Wang, S.L., Effect of citric acid on aluminum hydrolytic speciation, *Water Research* 39 3457-3466 (2005)

Martell, A.E., Smith, R.M., "Critical Stability Constants, Vol 3 : Other Organic Ligands", Plenum Press, New York

Martin, R.B., "Aluminium in biological systems", in : Nicolini, M., Zatta, P. F., Corain, B., Ed. "Aluminium in Chemistry, Biology and Medicine", Cortina International, Verona, Raven Press, New York (1991)

minteq.v4 données extraite du fichier de base de données de Phreeqc minteq.v4.dat

NIST46.4 données du National Institute of Standards and Technology, version 46.4, cité par minteq.v4

Ohman, L.-O., Equilibrium and Structural Studies of Silicon (IV) and Aluminium (III) in Aqueous Solution, Part 17 Stable and metastable complexes in the system $H^+ - Al^{3+}$ - citric acid, *Inorg. Chem.*, 27, 2565-2570 (1988)

Ohman, L.-O., Sjöberg, S., Equilibrium and Structural Studies of Silicon (IV) and Aluminium (III) in Aqueous Solution, Part 9 A potentiometric Study of mono and poly nuclear aluminium (III) citrates, *J. Chem. Soc. Dalton trans.* 2513-2517 (1983)

Perrin, D.D. "Stability Constants of Metal-Ion Complexes, Part B : Organic Ligands", IUPAC Chemical Data Series, No. 22 Pergamon Press, Oxford (1979)

Singh, S.S., The solubility product of gibbsite at 15°C, 25°C and 35°C, *Soil. Sci. Amer. Proc.* 38, 415-417 (1974)

Sutheimer, S. H., Cabaniss, S.E., Aqueous Al(III) Speciation by High-Performance Cation Exchange Chromatography with Fluorescence Detection of the Aluminum- Lumogallion Complex, *Anal. Chem.*, 67, 2342-2349 (1995)

Tagirov, B., Schott, J., Aluminum speciation in crustal fluids revisited, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 65, No. 21, pp. 3965–3992, (2001)

Venturini, M., Barton, G., Aluminum speciation studies in biological fluids Part 2 : Quantitative investigation of aluminum-citrate complexes, *Journal of Inorganic Biochemistry*, 37, 69-90 (1989)

wateq4f données extraite du fichier de base de données de Phreeqc wateq4f.dat

Wesolowski, D. J., Palmer D. A. ,Bénézech P., Comment on: "The dissolution rates of gibbsite in the presence of chloride, nitrate, silica, sulfate and citrate in open and closed systems at 20 °C" by M. Dietzel and G. Böhme, *Geochimica et Cosmochimica Acta* 70 2140–2142 (2006)

TRANSFERT D'ALUMINIUM : CAS DES MATERIAUX POUR CONTACT ALIMENTAIRE

RESUME : L'aluminium est le 3^{ème} élément présent à la surface de la terre et le plus utilisé dans l'industrie, ainsi que dans le monde de la fabrication des ustensiles de cuisine et des emballages alimentaires, en particulier pour leur stockage et leur préparation. L'exposition de l'homme est donc inévitable et chaque jour, des taux modérés de ce métal pénètrent dans l'organisme et sont capables de s'accumuler dans certains organes. Longtemps considérée comme inoffensif, l'aluminium est considéré aujourd'hui comme un métal toxique. Le but de notre étude a été de vérifier s'il y avait une migration de l'aluminium dans les aliments, lors de leur stockage ou de leur cuisson, dans des matériaux à base d'aluminium ; d'évaluer la dose libérée d'aluminium, et de la comparer à la dose maximum admissible pour préserver la santé des populations afin d'apprécier si cette utilisation domestique de l'aluminium pouvait présenter un risque toxique potentiel en santé publique. Nous avons confirmé la libération de l'aluminium mise en contact avec des molécules chélatrices, présentes dans les aliments et testées en milieu simple ; et nous avons montré que cette solubilisation pouvait être très importante et était fonction de la nature de la molécule chélatrice, de sa concentration, de sa forme chimique et surtout de la température. Les formes salifiées étudiées (sels de K⁺, Na⁺ et Li⁺ de l'acide citrique, de l'acide oxalique et de l'acide lactique) nous ont permis de comprendre comment la modification d'une molécule pouvait changer la libération de l'aluminium soit par modification du pH, soit par modification de la réactivité. Nous avons également évalué l'impact de la matrice alimentaire sur la quantité d'aluminium relarguée à partir d'ustensiles de cuisine utilisés pour la conservation ou la cuisson. Différents aliments, ont été sélectionnés en fonction de leur composition en molécules chélatrices de l'aluminium. Le relargage de l'aluminium est fonction de l'aliment, de la localisation du prélèvement de l'échantillon, de la température, du temps et du type de contenant. En confrontant nos résultats aux différentes données de la littérature et en les intégrant dans le contexte des apports quotidiens et des limites de sécurité nous avons essayé de modéliser l'implication de l'aluminium, en fonction des quantités relarguées, dans notre nutrition. Ce travail nous a permis d'identifier d'éventuelles habitudes à risque, de proposer des recommandations concernant l'utilisation des ustensiles de cuisine en aluminium, de proposer un modèle cinétique et de découvrir une méthode de prétraitement permettant de réduire le transfert d'aluminium.

Les mots clés : Acide, aliment, aluminium, contact, cuisson, emballage, sel, stockage, toxicité.

ALUMINIUM TRANSFER IN MATERIALS FOR FOOD CONTACT

ABSTRACT : Aluminium is the third element present at the surface of the earth and more used in industry, like the world of manufacture of the kitchen utensils and food packing, in particular for their storage and their preparation. Thus, the exposure of the man is inevitable and each day, the moderate rates of this metal penetrate in the organism and be able to accumulate in certain organs. For long time was as inoffensive, aluminium is today as a toxic metal. The aim of our study is to check if there are a migration of aluminium in food, at the time of their storage, or their cooking, in materials based on aluminium; to evaluate the released aluminium amount, and to compare it with the permissible maximum amount to preserve public health in order to appreciate if this use domesticates aluminium could present a potential toxic risk in public health. We confirmed the release of aluminium put in contact with molecules chelating, present in food and tested in simple medium; and we showed that this solubilization could be very important and was a function of the nature of the chelating molecule, its concentration, its chemical form and especially of the temperature. The studied salts forms (salts of K⁺, Na⁺ and Li⁺ of the citric acid, the oxalic acid and the lactic acid) enabled us for understand how the modification of a molecule could change the release of aluminium either by modification of the pH, or by modification of the reactivity. We also evaluated the impact of the food matrix on the quantity of aluminium leaching starting from kitchen utensils used for the storage or cooking. Various foods are selected according to their composition in chelating molecules of aluminium. The release of aluminium is a function of food, localization, temperature, time and the type sampling of container. By confronting our results with the various data of the literature and by integrating them in the context of the daily contributions and the safety limits we tried to model the implication of aluminium, according to the released quantities, in our nutrition. This work enabled us to identify possible practices at the risk, to propose recommendations concerning the use of the kitchen utensils of aluminium, to propose a kinetic model and to discover a pretreatment method for reducing the leachability of aluminium.

keywords : Acid, food, aluminium, contact, cooking, packaging, salt, storage, toxicity.