



HAL
open science

Étude des interactions PET - Eau minérale dans les eaux embouteillées au Liban et approches analytiques des risques sanitaires

Layal Al Rayes

► **To cite this version:**

Layal Al Rayes. Étude des interactions PET - Eau minérale dans les eaux embouteillées au Liban et approches analytiques des risques sanitaires. Chimie analytique. Université Claude Bernard - Lyon I; École doctorale des Sciences et de Technologie (Beyrouth), 2013. Français. NNT : 2013LYO10096 . tel-01170273

HAL Id: tel-01170273

<https://theses.hal.science/tel-01170273>

Submitted on 1 Jul 2015

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.



Université Libanaise

École Doctorale
Sciences et Technologies

N° d'ordre : 96 - 2013



Année 2013

THESE EN COTUTELLE

DE L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1 ET DE L'UNIVERSITE LIBANAISE

Pour l'obtention du diplôme de Doctorat

Spécialité : Chimie Analytique

Présentée et soutenue publiquement par

LAYAL AL RAYES

Le 13 Juin 2013

ETUDE DES INTERACTIONS PET - EAU MINERALE DANS LES EAUX EMBOUTEILLES AU LIBAN ET APPROCHES ANALYTIQUES DES RISQUES SANITAIRES

Devant le jury composé de :

Pr. Wajdi NAJEM	Université Saint-Joseph	Président du jury
Pr. Claire ELFAKIR	Université d'Orléans	Rapporteur
Pr. Roger LTEIF	Université Saint-Joseph	Rapporteur
Dr. Laurent SAFA	Université de Reims	Examineur
Pr. Antoine SAMARANI	Université Libanaise	Examineur
Pr. Hanna CHEBIB	Université Libanaise	Examineur
Pr. Jérôme RANDON	Université Claude Bernard Lyon 1	Directeur
Pr. Chawki Oscar SALIBA	Université Libanaise	Directeur

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. le Professeur F. De MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme le Professeur H. PARROT

Département GEP

Directeur : M. N. SIAUVE

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : Mme S. FLECK

Département Sciences de la Terre

Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. C. COLLIGNON

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. C. VITON

Institut Universitaire de Formation des Maîtres

Directeur : M. A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE

AVANT PROPOS

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une convention entre l'Université Claude Bernard Lyon 1 et l'école Doctorale des Sciences et de Technologie (EDST) de l'Université Libanaise. Le déroulement des travaux a eu lieu entre l'équipe « techniques de séparation » de l'Institut des Sciences Analytiques à Lyon 1 et l'équipe « Emballages Alimentaires au Liban » du laboratoire des Analyses Chimiques à la faculté des Sciences II de l'UL. De même cette thèse a été conduite sous la direction du professeur Jérôme Randon de l'UCBL 1 et du professeur Chawki Oscar Saliba de l'UL. La thèse a été financée par l'école Doctorale des Sciences et de Technologie de l'UL et par l'Association El Azem et Saade.

Ce travail a fait l'objet d'une publication, de trois posters et d'une communication orale dans des congrès internationaux :

Publication

L. Al Rayes, C.O. Saliba, A. Ghanem, J. Randon, BTES and aldehydes analysis in PET-bottled water in Lebanon, Food Additives and Contaminants – Part B: Surveillance, 2012, 5, 3, p. 221-227

Congrès internationaux

Posters

L. Al Rayes, C.O. Saliba, J. Randon, Etude des interactions PET- Eau minérale par analyse des COV, 9ème congrès francophone de l'Association Francophone des Sciences Séparatives (AFSEP) sur les sciences séparatives et les couplages, Mars 2011, Toulouse, France.

L. Al Rayes, C.O. Saliba, A. Ghanem, J. Randon, Etude des interactions PET- Eau minérale par analyse des COV et des aldéhydes, La journée de Printemps de la section Rhône-Alpes, Juin 2011, Chambéry, France.

L. Al Rayes, C.O. Saliba, A. Ghanem, J. Maalouly, J. Randon, Study of PET interaction with mineral water by analysis of aldehydes and phthalates, 2nd international meeting on material/bioproduct interaction MATBIM, April 2012, Dijon, France

Communication orale

L. Al Rayes, C.O. Saliba, J. Randon, Etude des interactions PET- Eau minérale par analyse des COV, 17ème conférence internationale scientifique, Novembre 2010, Kaslik, Liban

REMERCIEMENTS

Je souhaite, tout d'abord, adresser mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger cette thèse.

Je remercie très sincèrement le Professeur Wajdi Najem, Vice-Recteur de l'Université Saint-Joseph et Doyen de la Faculté d'Ingénierie de l'USJ qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance, ainsi que Madame Claire Elfakir, Professeur à l'Université d'Orléans et responsable de l'équipe « Analyse de molécules bioactives », Monsieur Roger Iteif, professeur à l'Université Saint-Joseph qui ont accepté de juger ce travail en tant que rapporteurs. Je remercie également Monsieur Laurent Safa, Maître de conférence à l'Université de Reims, Monsieur Antoine El Samarani et Monsieur Hanna Chebib, Professeurs à l'Université Libanaise qui m'ont fait le grand plaisir de participer à ce jury de thèse en tant qu'examineur. Je les remercie vivement pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce manuscrit.

Je remercie chaleureusement mes directeurs de thèse qui m'ont donné la possibilité de réaliser ce travail dans les meilleures conditions scientifiques et matérielles et dont la complémentarité m'a permis de mener cette thèse dans les meilleures conditions. Je tiens sincèrement à présenter toute mon admiration et ma gratitude au Professeur Jérôme Randon qui m'a accueilli au sein de son équipe de recherche. Je le remercie pour son encadrement scientifique, sa grande pédagogie, son accessibilité et son optimisme à toutes épreuves qui m'ont permis d'avancer toujours un peu plus loin. Je suis très heureuse d'avoir eu l'honneur, la chance et le plaisir de travailler avec lui. Je témoigne également tout mon respect au Professeur Chawki Oscar Saliba pour m'avoir guidé tout au long de ce travail, pour toutes ses remarques, ses suggestions et ses qualités scientifiques dont j'ai pu profiter depuis le Master 2. C'est grâce à sa contribution, que j'y suis enfin arrivé. Professeur Randon et Professeur Saliba, je voudrais vraiment vous remercier pour votre gentillesse, votre compréhension et surtout pour l'autonomie et la confiance que vous m'avez accordée tout en restant constamment à mon écoute. Je vous remercie pour tout le suivi, l'aide, la patience et le temps que vous avez pu me consacrer.

Je remercie également pour le soutien financier l'école Doctorale des Sciences et de Technologie de l'Université Libanaise et l'Association El Azem et Saade.

Je tiens à exprimer mes respects les plus distingués ainsi que ma gratitude à Docteur Aline Ghanem et à Docteur Jacqueline Maalouly pour leur implication dans ce travail, ainsi que pour la grande disponibilité dont ils ont fait preuve.

Mes remerciements s'adressent également à l'ingénieur Hervé Delépine, responsable de la plateforme L.An.Co qui est venu à plusieurs reprises résoudre les problèmes techniques des

appareils. Je le remercie pour son optimisme et le savoir qu'il m'a transmis, pour sa disponibilité et pour son accueil chaleureux.

Un remerciement au Professeur Farouk Jaber, responsable du Laboratoire de Pesticides et de Micro Polluants Organiques qui nous a accueilli dans son laboratoire associé au CNRSL à Beyrouth, facilitant ainsi l'analyse effectuée par GC-MS. Je remercie également Monsieur Khaled Hawari pour son aide durant les analyses.

Mes remerciements se tournent vers Monsieur Didier Fournier pour l'aide à la réalisation de l'analyse thermogravimétrique.

Je tiens à remercier les entreprises Sannine, Tannourine, Sohat, et Nestle, qui nous ont permis de visiter leur usine d'embouteillage et nous ont transmis leurs connaissances sur le processus de fabrication ainsi que pour les échantillons qui nous ont offerts.

Je tiens également à adresser mes remerciements à l'ensemble du personnel de laboratoire des sciences analytiques (en France) et de laboratoire des analyses chimiques (au Liban). Merci à Monsieur Samir Haddad, à Madame Nisrine Ouaydat, à Mademoiselle Souha El Khoury, à Mademoiselle Julie Bertrand. Un merci particulier à mes collègues ainsi que tous les thésards et stagiaires passés et présents avec lesquels j'ai pu partager d'agréables moments, à Mademoiselle Laure Maret, à Docteur Maguy Abi Jaoudé Kahwaji, à Mademoiselle Racha El Debs, à Mademoiselle Dalia Saleme, à Mademoiselle Nathalie Hayek, à Mademoiselle Lamice Habib, à Mademoiselle Myriam Haddad et à Monsieur Amine Kassouf. Je leur souhaite toute la réussite qu'ils méritent. Grand merci pour votre accueil, votre aide, votre soutien, votre gentillesse, votre amitié, et votre bonne humeur permanente.

Enfin, et surtout je tiens à remercier ma famille. En commençant par mon père qui a toujours cru en moi en étant toujours à coté de moi. Sa fierté à mon sujet m'a donné beaucoup d'enthousiasme dans mon travail. Ma mère, quant à elle, m'a toujours poussée et encouragée dans les moments de doute. Son soutien et sa présence sont un immense capital qui me guide sur le bon chemin. Qu'ils sachent que je les aime profondément et j'espère toujours être à la hauteur de leur confiance. J'aimerai aussi remercier mes sœurs (Marie Thérèse et Eliane) et mes frères (Habib, Elie et Joseph) pour leur soutien moral et financier tout au long de mes études. Ils ont été toujours présents dans les moments les plus difficiles. Merci pour votre affection et votre confiance que vous m'avez toujours manifesté. Je vous dédie cette thèse.

Mon dernier remerciement va au seigneur pour m'avoir guidé tout le long de ce chemin.

RÉSUMÉ

L'évaluation de l'inertie des matières plastiques au contact de denrées alimentaires est régie par le règlement européen N°10/2011. Au Liban, l'absence de législations relatives à l'usage des matières en plastiques a conduit à des emballages non contrôlés au niveau de la production et du stockage, ce qui peut induire un risque sanitaire pour le consommateur. L'objectif de ce travail a été d'apprécier les phénomènes de migration des contaminants du PET vers l'eau. Pour cela, l'analyse de certains migrants potentiels a été initiée tels que des COV et des SV afin de vérifier la conformité de leur teneur par rapport aux LMA dans les réglementations internationales. Le dosage des aldéhydes dans l'eau a été effectué par dérivation avec la 2,4-DNPH, suivie d'une étape de préconcentration sur une cartouche en C₁₈, puis séparation et quantification par HPLC-UV. L'analyse des composés SV a été réalisée par SPME-GC-FID sur une fibre en PDMS/DVB. L'analyse des BTEX et du styrène a été réalisée par HS-Trap-GC-FID. Ces méthodes ont été validées conformément à la norme NF T 90-210 avec des LQ inférieures aux LMA. L'analyse des COV dans l'eau embouteillée et dans le PET a été réalisée par HS-Trap-GC-MS. La présence de FA, d'AA, de DEP et des BTEX dans l'eau embouteillée en PET a été confirmée. Il a été mis en évidence que la température et l'exposition solaire influencent la migration des aldéhydes. Les concentrations d'AA trouvées après incubation à 40°C ne sont pas négligeables et peuvent modifier les propriétés organoleptiques de l'eau. L'analyse du PET montre la présence des hydrocarbures, des aldéhydes, des alcools, et des cétones.

TITLE

Study of PET interaction with mineral water in lebanese bottled water and analytical approaches of health risks

ABSTRACT

The inertness' value of plastics that are on contact with foodstuffs is governed by the European rule N°10/2011. In Lebanon, the lack of the Rules and Regulations of plastics' usage led for a non-controlled packing in production as in storage, which will cause a sanitary risk to the consumer and to the population. The purpose of this research was to appreciate the migration's phenomena of contaminants from the PET to the water. For this, there was an analysis of potential migrants such as VOC and SV to verify their tenor's conformity relative to the MCL in international regulations. The aldehydes' dosage in the water was performed by the derivation with the 2,4-DNPH, followed by a concentration on a C₁₈ cartridge, then separation and quantification was done by HPLC-UV. The SV compounds' analysis was realized by SPME-GC-FID method on a PDMS / DVB fiber. The BTEX and the styrene's analysis was done by HS-trap-GC-FID method. These methods were validated in accordance with standard NF T 90-210 with a LQ less than the MCL. The volatile compounds in the bottled water and in the PET were analyzed by HS-trap-GC-MS method. The presence of FA, AA, DEP and BTEX in the bottled water with the PET was confirmed. It was highlighted that temperature and sun exposition influence the aldehydes' migration. The acetaldehyde's concentration after incubation at 40°C wasn't negligible and can modify the water's organoleptic properties. The PET's analyze reveals the presence of hydrocarbons, aldehydes, alcohols and ketones.

DISCIPLINE

Chimie Analytique

MOTS CLES / KEYWORDS

PET, eau embouteillée, migration, HS-Trap-GC-MS, SPE - HPLC-UV, SPME-GC-FID, COV, phtalates.
PET, bottled water, migration, HS-Trap-GC-MS, SPE - HPLC-UV, SPME- GC-FID, COV, phtalates.

INTITULE ET ADRESSE DU LABORATOIRE :

Laboratoire des Sciences Analytiques (LSA), UMR 5180, Université Claude Bernard Lyon 1, France.
Laboratoire des Analyses Chimiques, UMR Emballages Alimentaires au Liban, Université Libanaise, Faculté des Sciences II, Liban.

TABLE DES MATIÈRES

AVANT PROPOS	V
REMERCIEMENTS	VII
RÉSUMÉ	IX
TABLE DES MATIÈRES	XI
LISTE DES FIGURES	XV
LISTE DES TABLEAUX	XIX
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XXI
INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE I	3
REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	3
CHAPITRE 1	5
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE SUR LE PET ET SUR LES INTERACTIONS EMBALLAGES-ALIMENTS	5
1 LE POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE (PET)	6
1.1 Synthèse.....	6
1.1.1 Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol	7
1.1.2 Synthèse à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol.	9
1.2 Dégradation du PET.....	10
1.2.1 Dégradation thermique.....	10
1.2.2 Dégradation hydrolytique	11
1.2.3 Dégradation photo-oxydative	12
1.2.4 Dégradation thermo-oxydative	12
1.3 Propriétés du PET.....	14
1.3.1 Propriétés barrières	14
1.3.2 Propriétés thermiques.	15
1.3.3 Propriétés thermomécaniques.....	16
1.3.4 Propriétés rhéologiques	16
1.4 Domaines d'applications du PET.	17
1.5 Mise en œuvre des bouteilles en PET.	17
1.5.1 Extrusion - plastification.....	17
1.5.2 Injection de la préforme.	18
1.5.3 Soufflage.	18
1.6 Principales propriétés d'une bouteille	20
1.7 Voies de valorisations du PET usagé	22
1.7.1 La valorisation de la matière : recyclage mécanique.....	23
1.7.2 La valorisation de la matière : recyclage chimique.	24
1.7.3 La valorisation de la matière : recyclage en multicouche.	24
1.7.4 La réutilisation directe.....	25
1.7.5 La valorisation énergétique.....	25
2 LES INTERACTIONS CONTENANTS – CONTENUS DANS L'EMBALLAGE ALIMENTAIRE	26
2.1 Migration	27

2.2	Perméation	27
2.3	Adsorption	28
3	FONDEMENTS DE LA MIGRATION POLYMÈRE - ALIMENTS.....	29
3.1	Diffusion du migrant à travers le polymère.....	29
3.2	Solvatation à l'interface polymère-aliment.....	30
3.3	La dispersion dans l'aliment.....	30
3.4	Les facteurs influant sur la migration.....	31
3.4.1	Facteurs du migrant	32
3.4.2	Facteurs du polymère.....	33
3.4.3	Facteurs externes	35
4	LES MIGRANTS POTENTIELS.....	36
4.1	Les réactifs et produits de polymérisation.....	37
4.2	Les additifs.....	37
4.2.1	Les stabilisants.....	38
4.2.2	Les adjuvants technologiques.....	39
4.3	Les migrants potentiels à caractère non prévisibles ou les substances ajoutés involontairement (SAI).....	41
4.3.1	Les produits de dégradation du PET.....	42
5	CADRE RÉGLEMENTAIRE EUROPÉEN SUR LES MATÉRIAUX À ENTRER EN CONTACT AVEC LES DENRÉES ALIMENTAIRES.....	45
5.1	Définitions des limites de migration.....	46
5.2	Evaluation de la migration.....	48
5.2.1	Les tests de migration.....	48
6	BILAN SUR LES COMPOSÉS IDENTIFIÉS DANS LES BOUTEILLES EN PET.....	50
7	BILAN SUR LES COMPOSÉS IDENTIFIÉS DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES EN PET ET RÉSULTANTS DE LA MIGRATION.....	51
8	INTERÊT ET OBJECTIF DE LA THÈSE.....	58
9	PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CONTAMINANTS CIBLÉS DANS NOTRE ÉTUDE ET LEURS EFFETS SUR LA SANTÉ HUMAINE.....	59
	CHAPITRE 2.....	65
	LES METHODES D'ANALYSES DES CONTAMINANTS CIBLES DANS NOTRE ETUDE.....	65
1	BILAN DES MÉTHODES D'ANALYSES DES CONTAMINANTS DANS LE MATÉRIAU PET.....	66
2	BILAN DES MÉTHODES D'ANALYSES DES CONTAMINANTS CIBLÉS DANS LES ALIMENTS AQUEUX.....	67
2.1	Méthodes d'analyse pour les aldéhydes.....	67
2.2	Méthodes d'analyse pour les phtalates.....	68
2.3	Méthodes d'analyse pour les COV.....	70
3	LES TECHNIQUES DE PRÉPARATION D'ÉCHANTILLON UTILISÉES DANS CETTE ÉTUDE.....	72
3.1	L'extraction liquide – liquide (LLE).....	72
3.2	L'extraction sur phase solide (SPE).....	73
3.3	La micro extraction en phase solide (SPME).....	74
3.4	Headspace statique (HS).....	78
3.5	Headspace couplé à un piège froid (HS-Trap).....	80
	PARTIE II.....	83
	MATERIEL ET METHODES.....	83
	CHAPITRE 3.....	85
	MATERIEL ET PROTOCOLES EXPERIMENTAUX POUR LE TRAITEMENT ET L'ANALYSE DES ECHANTILLONS.....	85
1	PRODUITS CHIMIQUES ET RÉACTIFS.....	86
2	MATÉRIEL.....	88

2.1	Matériel pour le traitement de l'échantillon.....	88
2.2	Matériel pour l'analyse instrumentale.....	89
3	MÉTHODES POUR L'ANALYSE DES ALDÉHYDES DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES PAR HPLC-UV-VIS. .	91
3.1	Préparation des solutions pour l'analyse des aldéhydes	91
3.2	Optimisation de la réaction de dérivation.....	92
3.3	Concentration des hydrazones.....	93
3.3.1	Concentration par extraction liquide – liquide (ELL).....	93
3.3.2	Concentration par extraction en phase solide (SPE).....	94
3.4	Analyse des aldéhydes par HPLC-UV-VIS.....	95
3.5	Validation de la méthode d'analyse des aldéhydes	95
3.6	Collecte des échantillons pour l'analyse des aldéhydes.....	96
4	MÉTHODES POUR L'ANALYSE DES PHTALATES DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES PAR GC-FID ET CONCENTRATION PAR SPME	98
4.1	Préparation des solutions pour l'analyse des phtalates.....	98
4.2	Analyse des phtalates par GC-FID	99
4.3	Optimisation de l'extraction par SPME	99
4.4	Validation de la méthode d'analyse des phtalates	102
4.5	Collecte des échantillons pour l'analyse des phtalates.....	103
4.6	Analyse d'un échantillon choisi au hasard par SPME-GC-MS.....	104
5	MÉTHODES POUR L'ANALYSE DES BTEX ET DU STYRÈNE DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES	104
5.1	Préparation des solutions pour l'analyse des BTEX et du styrène	104
5.2	Analyse des BTEX et du styrène sur HS-GC-FID	105
5.2.1	Validation de la méthode d'analyse des BTEX et du styrène par HS-GC-FID.....	106
5.3	Analyse des BTEX et du styrène par HS-trap-GC-FID.....	106
5.3.1	Validation de la méthode d'analyse des BTEX et du styrène par HS-trap-GC-FID	106
5.3.2	Collecte des échantillons pour l'analyse des BTEX et du styrène par HS-trap-GC-FID	107
6	MÉTHODE POUR LE SCREENING DES COV DANS LES BOUTEILLES EN PET ET DANS L'EAU EMBOUTEILLÉE PAR HS-TRAP-GC-MS.....	107
PARTIE III.....		109
RESULTATS ET DISCUSSIONS.....		109
CHAPITRE 4.....		111
ANALYSE DES ALDEHYDES DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES PAR HPLC-UV-VIS.		111
1	SÉPARATION DES STANDARDS D'HYDRAZONES.....	112
2	OPTIMISATION DE LA RÉACTION DE DÉRIVATION	113
2.1	Influence du pH du milieu sur le rendement de la réaction.....	113
2.2	Influence du temps de la réaction sur le rendement de la réaction	115
2.3	Influence du pourcentage d'acétonitrile dans le milieu sur le rendement de la réaction	116
2.4	Influence de la température sur le rendement de la réaction.....	117
2.5	Influence de la quantité du réactif ajouté sur le rendement de la réaction	118
3	ÉTUDE DU RENDEMENT DE L'EXTRACTION DES HYDRAZONES	119
4	RÉSULTATS DE LA VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DES ALDÉHYDES.....	119
5	ANALYSE DES ALDÉHYDES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU MINÉRALE EMBOUTEILLÉE.....	121
5.1	Effet de la température et du temps sur la migration des aldéhydes.....	124
5.2	Effet de l'exposition solaire sur la migration des aldéhydes	125
5.3	Etude de vieillissement accéléré.....	127
CHAPITRE 5.....		133
ANALYSE DES PHTALATES DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES PAR GC-FID ET CONCENTRATION PAR SPME.		133

1	SÉPARATION DES PHTALATES	134
2	OPTIMISATION DE L'EXTRACTION PAR SPME	135
3	RÉSULTATS DE LA VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DES PHTALATES	138
4	ANALYSE DES PHTALATES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU MINÉRALE EMBOUTEILLÉE	139
5	RÉSULTATS DE L'ANALYSE D'UN ÉCHANTILLON PAR SPME-GC-MS	140
CHAPITRE 6.....		143
ANALYSE DES BTEX ET DU STYRENE DANS LES EAUX EMBOUTEILLEES.		143
1	RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES BTEX ET DU STYRÈNE SUR HS-GC-FID	144
1.1	Optimisation des conditions de l'HS	144
2	RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES BTEX ET DU STYRÈNE par HS-TRAP-GC-FID.....	148
2.1	Résultats de la validation de la méthode d'analyse des BTEX et du styrène par HS-trap-GC-FID	148
2.2	Analyse des BTES dans les échantillons d'eau minérale embouteillée	149
2.2.1	Effet de la température et du temps sur la migration des BTES	149
2.2.2	Effet de l'exposition solaire sur la migration des BTES.....	150
CHAPITRE 7.....		153
ANALYSE DES COV DANS LE PET ET DANS L'EAU EMBOUTEILLÉE PAR HS-TRAP-GC-MS.....		153
1	RÉSULTATS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU PET	154
2	RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES COV DANS LES BOUTELLES EN PET PAR HS-TRAP-GC-MS.....	154
2.1	Répétabilité de la méthode HS-Trap-GC-MS pour l'analyse des contenants	155
2.2	Etude en fonction de la température de chauffe du four du HS.....	155
2.3	Bilan des COV identifiés dans les différentes marques du PET	157
3	RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES COV DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES PAR DU PET ET PAR HS-TRAP-GC-MS	161
3.1	Répétabilité de la méthode HS-Trap-GC-MS pour l'analyse des eaux minérales.....	161
3.2	Bilan des COV identifiés dans les eaux embouteillées	162
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVE		165
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES		169
ANNEXES		189

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1 :	Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate. [NAÏT-ALI, K.L., 2008].....	6
Figure 1-2 :	Synthèse de l'acide téréphtalique et du diméthyle téréphtalate [KONKOL, L., 2004].....	7
Figure 1-3 :	Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol. [PENNARUN, P.Y., 2001].....	8
Figure 1-4 :	Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol [PENNARUN, P.Y., 2001].....	9
Figure 1-5 :	Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne [PENNARUN, P.Y., 2001].....	10
Figure 1-6 :	Dégradation du PET par hydrolyse [PENNARUN, P.Y., 2001].....	11
Figure 1-7 :	Dégradation thermo-oxydative du PET [NAÏT-ALI, K.L., 2008].....	13
Figure 1-8 :	(a): Courbe de l'analyse thermique différentielle (b): Courbe de l'analyse thermogravimétrique.....	16
Figure 1-9 :	Représentation schématique des phases d'extrusion-plastification et d'injection du PET [PENNARUN, P.Y., 2001].....	18
Figure 1-10 :	Illustration du principe général de la fabrication d'une bouteille par injection-soufflage [BORDIVAL, M., 2009].....	19
Figure 1-11 :	Schéma de principe de la valorisation.....	23
Figure 1-12 :	Courbe Ln D (coefficient de diffusion) en fonction de 1/T (température).....	25
Figure 1-13 :	Les interactions possibles entre l'emballage, l'aliment et l'environnement ainsi que leurs conséquences [NIELSEN, T.J. et JÄGERSTAD, I.M., 1994].....	27
Figure 1-14 :	Les facteurs influant sur la migration.....	31
Figure 1-15 :	Exemples de dégradation du PET en diéthylène glycol [FEIGENBAUM, A. et BARTHELEMY, E., 2006].....	43
Figure 1-16 :	Exemples de dégradation du PET en acétaldéhyde [KONKOL, L., 2004].....	44
Figure 1-17 :	Réactions de cyclopolymérisation conduisant à la formation des oligomères [NAÏT-ALI, K.L., 2008].....	44
Figure 1-18 :	Structures chimiques des aldéhydes étudiés.....	60

Figure 1-19 :	Structures chimiques des aromatiques étudiés.....	61
Figure 1-20 :	Structures chimiques des phtalates et de l'adipate étudiés.....	62
Figure 2-1 :	Description d'une procédure d'extraction sur phase solide (SPE).....	73
Figure 2-2 :	Présentation schématique du dispositif de SPME [PICHON, V., 2006].....	74
Figure 2-3 :	Illustration de l'extraction et de la désorption par SPME.....	75
Figure 2-4 :	Schéma du principe de fonctionnement de l'HS 40XL [PERKINELMER].....	79
Figure 2-5 :	Schéma du principe de fonctionnement de Turbomatrix HS40 Trap.....	80
Figure 3-1 :	Mécanisme de la réaction de dérivatisation des aldéhydes en hydrazones.....	89
Figure 3-2 :	Schéma du processus de l'analyse des aldéhydes.....	93
Figure 4-1 :	Chromatogramme de 3 répétitions d'EUP (a) et d'un étalon à 20 µg.L-1 (b).....	112
Figure 4-2 :	Droites d'étalonnages des hydrazones : phase mobile ACN/H ₂ O (65:35), débit 1 mL.min ⁻¹ , colonne XDB-C ₁₈ dp=5 µm, L=15 cm, UV 360 nm pour le FA-DNPH et l'AA-DNPH et 380 nm pour le BA-DNPH, Vinj=20µL (a) : FA-DNPH, b) AA-DNPH, c) BA-DNPH).....	113
Figure 4-3 :	Etude de l'effet du pH sur le rendement de dérivatisation (Temps de dérivatisation 2h, température ambiante, 1mg.mL-1 de DNPH dans l'acétonitrile, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions).....	114
Figure 4-4 :	Etude de l'effet du temps de la réaction sur le rendement de dérivatisation (pH 3,4, température ambiante, 1mg.mL-1 de DNPH dans l'acétonitrile, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions).....	115
Figure 4-5 :	Etude de l'effet du pourcentage de l'ACN sur le rendement de dérivatisation (pH 3,4, temps de dérivatisation 2h, température ambiante, 1mg.mL-1 de DNPH dans l'ACN, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions).....	116
Figure 4-6 :	Etude de l'effet de la température sur le rendement de dérivatisation (pH 3,4, temps de dérivatisation 2h, 1mg.mL-1 de DNPH dans l'acétonitrile, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions).....	117
Figure 4-7 :	Etude de l'effet de la concentration du réactif DNPH sur le rendement de dérivatisation (pH 3,4, temps de dérivatisation 2h, température 0°C, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions).....	118
Figure 4-8 :	Profil d'exactitude du contrôle intra-série pour les aldéhydes: a) FA b) AA c) BA.....	121
Figure 4-9 :	Chromatogramme du blanc (a), de la source 16B.p (b), de l'étalon 20µg.L-1 (c).....	123

Figure 4-10 :	Effet de la température 40°C et du temps (0 à 10 jours) sur la migration des aldéhydes (les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions).....	125
Figure 4-11 :	Effet de l'exposition solaire pendant 5 mois avec une température moyenne de 35°C sur la migration des aldéhydes (les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions).....	126
Figure 5-1 :	Parties des chromatogrammes de blanc de fibre (a), de 2 répétitions d'EUP (b) et d'un étalon à 3µg.L ⁻¹ (c) pour les analytes d'intérêts.....	134
Figure 5-2 :	(a) : surface de réponse du DMP en fonction de la température et du temps de l'extraction (b) : courbes d'iso-réponses du DMP en fonction de la température et du temps de l'extraction.....	137
Figure 5-3 :	Partie des chromatogrammes de blanc EUP (a), de 2 répétitions de l'échantillon (b) au Tr du DEP.....	140
Figure 6-1 :	Etude de l'effet du débit du split sur la surface (a) et la hauteur (b) du signal (volume de 10 mL dans le vial, température du four 65°C, durée du chauffage 10 min, durée de l'injection 0,08 min, pression du HS 15psi, sans sel).....	145
Figure 6-2 :	Etude de l'effet de la durée de l'injection sur la surface (a), la hauteur (b) et l'efficacité (c) du signal (volume de 10 mL dans le vial, température du four 65°C, durée du chauffage 10 min, débit du split 15 mL.min ⁻¹ , pression du HS 15psi, sans sel).....	146
Figure 6-3 :	Etude de l'effet de la concentration en NaCl sur la surface (a) et sur la hauteur (b) du signal (volume de 10 mL dans le vial, température du four 65°C, durée du chauffage 10 min, débit du split 15 mL.min ⁻¹ , pression du HS 15psi, durée d'injection 0,08 min).....	147
Figure 6-4 :	Parties des chromatogrammes de 3 répétitions d'EUP (a), de la source 5A.p conservée à la température ambiante (b), et de l'étalon 1 µg.L ⁻¹ (c) au Tr du benzène et du toluène.....	149
Figure 6-5 :	Parties des chromatogrammes de 2 répétitions d'EUP (a) et de la source 9C.p conservée à 40°C de 0 à 10 jours (b) au Tr du toluène.....	150
Figure 7-1 :	Courbes de l'analyse thermogravimétrique (a) et de l'analyse thermique différentielle (b). 30 mg de la bouteille en PET, chauffage de 25 à 600°C à 5°C.min ⁻¹	154
Figure 7-2 :	Somme des intensités des pics correspondant aux composés extraits à 50, 80, 110, 140 et 170°C pour la marque L1. Les barres d'erreurs correspondent à un RSD de 26%.....	155
Figure 7-3 :	Somme des intensités des pics correspondant aux composés extraits à 50, 80, 110, 140 et 170°C pour la marque L2. Les barres d'erreurs correspondent à un RSD de 26%.....	156
Figure 7-4 :	Somme des intensités des pics correspondant aux composés extraits à 50, 80, 110, 140 et 170°C pour la marque F1. Les barres d'erreurs correspondent à un RSD de 26%.....	156
Figure 7-5 :	Bilan des COV identifiés dans les 2 répétitions de chaque marque avec leurs intensités...	158
Figure 7-6 :	Bilan des COV identifiés dans les eaux embouteillées avec leurs intensités.....	162

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1 :	Propriétés barrières du PET amorphe et semi-cristallin, T = 25°C [NAÏT-ALI, K.L., 2008].....	15
Tableau 1-2 :	Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin [NAÏT-ALI, K.L., 2008].....	20
Tableau 1-3 :	Catégories des migrants potentiels emballage - aliment classifiées selon leur poids moléculaire d'après [FEIGENBAUM, A. et al., 1993].....	32
Tableau 1-4 :	Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration [10/2011].....	49
Tableau 1-5 :	Les COV trouvés dans les bouteilles d'eau par [AL-MUDHAF, H.F. et al., 2009] et résultant d'une probable migration.....	57
Tableau 2-1 :	Résumé des travaux publiés sur l'extraction des phtalates dans l'eau, le vin, l'huile et le lait par SPME.....	76
Tableau 3-1 :	Provenance et pureté des solvants.....	86
Tableau 3-2 :	Provenance et pureté des produits.....	87
Tableau 3-3 :	Plan d'expérience pour l'optimisation de la SPME.....	102
Tableau 4-1:	Comparaison des rendements et des écarts types entre l'ELL et la SPE pour n = 3.....	119
Tableau 4-2 :	Performance de la méthode HPLC pour la détermination des aldéhydes.....	120
Tableau 4-3 :	Résultats de l'analyse des aldéhydes dans 58 échantillons d'eau minérale embouteillée.....	122
Tableau 4-4 :	Etude de vieillissement accéléré.....	128
Tableau 5-1 :	Répétabilité en mode HS et immersion. (température de l'extraction 60°C, temps d'extraction 30 min, C _{NaCl} = 0,15g.mL ⁻¹ , temps de désorption 5 min, concentration 10µg.L ⁻¹ , étalon interne benzoate de benzyl, n = 6).....	135
Tableau 5-2 :	Surfaces obtenues à partir du plan d'expérience (voir tableau 3-3).....	136
Tableau 5-3 :	Répétitions de l'optimum de la méthode SPME.....	138
Tableau 5-4 :	Performance de la méthode GC-FID pour la détermination des phtalates.....	139
Tableau 6-1 :	Performance de la méthode HS-Trap-GC-FID pour la détermination des BTES.....	148
Tableau 7-1 :	Bilan des COV identifiés dans le PET avec les R.Match, les Match, les indices de Kovats observés et les indices de Kovats expérimentaux trouvés dans NIST ainsi que les pourcentages de leur présence dans les échantillons.(% T : % total des échantillons, % L : % des échantillons Libanaises, % F : % des échantillons Françaises, couleur bleu : hydrocarbure, orange : aldéhyde, vert : alcool, mauve : acide carboxylique, blanc : ester, gris : cétone, rose : terpène).....	159
Tableau 7-2 :	Liste des composés organiques identifiés dans notre étude et qui a été identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge.....	161
Tableau 7-3 :	Bilan des COV identifiés dans les eaux embouteillées avec les R.Match, les Match, les indices de Kovats observés et les indices de Kovats expérimentaux trouvés dans NIST ainsi que les pourcentages de leur présence dans les échantillons.(% T : % total des échantillons, % L : % des échantillons Libanaises, % F : % des échantillons Françaises, couleur bleu : hydrocarbure, gris : cétone, rose : terpène).....	163

LISTE DES ABRÉVIATIONS

AA	Acétaldéhyde
ACGIH	American Conference of Gouvernemental Industrial Hygienist
ACN	Acétonitrile
AT	Acide téréphtalique
BA	Benzaldéhyde
BADGE	Bisphenol A diglycyleter
BBP	Benzylbutylphtalate
BHET	Bis-2(hydroxyéthyle)téréphtalate
BHT	Bis(tert-butyl)hydroxytoluène
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène, total Xylène
CAR	Carboxen
CE	Commission Européenne.
CEE	Communauté Économique Européenne
CIRC	Centre International de Recherche sur le Cancer
COV	Composés Organiques Volatils
CSAH	Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine
CW	Carbowax
DAD	Diode-Array Detection
DAP	Diallyl phtalate
DBP	Dibutylphtalate
DCHP	Dicyclohexyl phtalate
DEG	Diéthylèneglycol
DEHA	Diéthylhexyladipate
DEHP	Diéthylhexylphtalate
DEP	Diéthylphtalate
DiBP	Diisobutylphtalate
DJT	Dose Journalière Tolérable
DLLME	Microextraction liquide-liquide dispersive
DLUO	Date Limite d'Utilisation Optimale

DMP	Diméthylphtalate
DMT	Diméthyle téréphtalate
DNPH	Dinitrophenylhydrazine
DOP	Dioctylphtalate
DSC	Differential Scanning Calorimetry
DVB	Divinylbenzène
ECD	Electron Capture Detector
EG	Ethylène glycol
ESBO	Epoxidized Soy Bean Oil (huile de soja époxydée)
EU	Union Européenne
EUP	Eau Ultrapure
EVOH	Copolymère d'alcool vinyl éthylène
FA	Formaldéhyde
FID	Flame Ionization Detector
GC	Chromatographie en phase gazeuse
HDPE	Polyéthylène haute densité
HPLC	Chromatographie en phase liquide à haute performance
HS	Headspace statique
LD	Limite de détection
LDPE	Polyéthylène low densité
LLE	Extraction liquide – liquide
LMA	Limite maximale admise
LMG	Limite de migration globale
LMS	Limite de migration spécifique
LPME	Microextraction en phase liquide
LQ	Limite de quantification
MCL	Maximum Concentration Level
MS	Spectrométrie de masse
MTBE	Methyl tert-butyl ether
NIAS	Non-Intentionally Added Substances
NIST	National Institute of Standards and Technology
OMS	Organisation mondiale de la Santé

P&T	Purge and Trap
Fibre PA	Polyacrylate
Polymère PA	Polyamide
PC	Polycarbonate
PDMS	Polydiméthylsiloxane
PE	Polyéthylène
PEN	Polyéthylène naphthalate
PET	Polyéthylène téréphtalate
PFBOA	O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine
PhA	Acide phtalique
PID	Photoionization Detector
PP	Polypropylène
PS	Polystyrène
PTN	Poly(triméthylène-2,6- naphtalate)
PVC	Polychlorure de Vinyle
QM	Quantité maximale dans le matériau
QMA	Quantité maximale par unité de surface
RSD	Relatives Standards Deviations (écarts types relatifs)
SAI	Substances Ajoutés Involontairement
SPE	Extraction sur phase solide
SPME	Micro extraction sur phase solide
SV	Semi-volatile
TEHTM	Tris (2-éthyl hexyle) trimellitate
Tg	Température de transition vitreuse
tOP	4-t-Octylphenol
USA	Ultrasound-Assisted
US-EPA	Agence de Protection Environnementale des Etats Unis
UV-VIS	Ultra violet – Visible

Introduction générale

Partout dans le monde, les matières plastiques sont utilisées comme matériaux de conditionnement des produits agroalimentaires et remplacent de plus en plus le verre. Cet engouement pour ces matériaux s'explique par leur caractère transparent, leur solidité, leur malléabilité, leur étanchéité aux gaz, aux liquides et aux microorganismes, leur faculté de recyclage, leur poids extrêmement favorable, et bien souvent leur moindre coût.

Dans notre étude, nous nous intéressons au poly(éthylène téréphtalate) (PET) qui est largement utilisé comme emballage dans l'industrie alimentaire, plus spécialement pour le conditionnement des liquides. En effet depuis le début des années 90, le PET a progressivement remplacé d'autres matériaux tels que le polychlorure de vinyle et le verre pour le conditionnement des eaux minérales et des sodas.

L'évaluation de l'inertie des matières plastiques au contact des denrées alimentaires, comme le PET, est régie par une réglementation européenne qui permet d'assurer la sécurité sanitaire des populations. Cependant, plusieurs études ont montré la présence dans les aliments, de substances dont l'origine est controversée. Une hypothèse possible pour expliquer leur présence est la migration des constituants du PET tels que des monomères, des additifs et des substances ajoutés involontairement (SAI) ou Non- Intentionally Added Substances (NIAS) vers l'eau embouteillée. Cependant les données apportées par les différentes études sont difficilement comparables entre elles et parfois conduisent à des conclusions contradictoires.

En outre, au Liban et jusqu'à présent, l'absence de législation relative à l'usage des matières plastiques, malgré leur utilisation croissante comme emballages alimentaires, a conduit à des emballages non contrôlés au niveau de la production et du stockage, ce qui peut induire un risque sanitaire pour le consommateur et pour la population. C'est pourquoi il est apparu nécessaire d'acquérir des données expérimentales sur la qualité des eaux minérales embouteillées dans du PET fabriqué dans ce pays. Le recours à des techniques d'analyses très sensibles et validées pour pouvoir quantifier les contaminants à l'état de trace dans les eaux embouteillées fait donc l'objet du présent travail, afin de vérifier la conformité des teneurs des migrants potentiels par rapport aux limites maximales admises fixées par les réglementations

internationales, Agence de Protection Environnementale (EPA) et Organisation mondiale de la Santé (OMS). De même l'objectif de ce travail est d'apporter une vision de la problématique de la migration depuis le PET vers l'eau, en prenant en compte les différentes conditions de stockage des bouteilles. Enfin notre but est d'informer le consommateur sur ce problème complètement inconnue au Liban.

Le premier chapitre de ce manuscrit débute par une revue bibliographique sur le polymère PET et sur les interactions entre le PET et l'eau minérale. Ensuite nous aborderons le cadre réglementaire européen sur les matériaux entrant en contact avec les denrées alimentaires. La suite du chapitre présentera un bilan sur les composés identifiés dans le matériau PET et dans les eaux embouteillées résultants de la migration et abordés dans la littérature. Le chapitre se terminera ensuite par une présentation des objectifs de la thèse suivie d'une description des propriétés physico-chimiques des contaminants ciblés dans notre étude et de leurs effets sur la santé humaine. Le deuxième chapitre de cette partie sera dédié aux méthodes d'analyse des migrants potentiels ciblés, dans le matériau d'emballage, ainsi que dans l'eau minérale. Dans ce cadre les techniques de préparation d'échantillon et les méthodes analytiques utilisées dans cette étude seront explicitées.

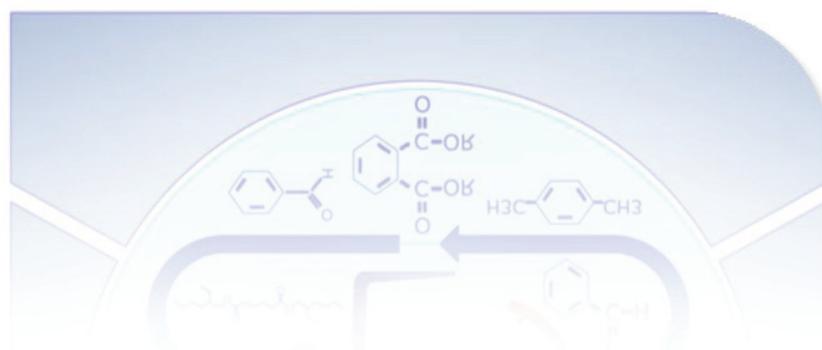
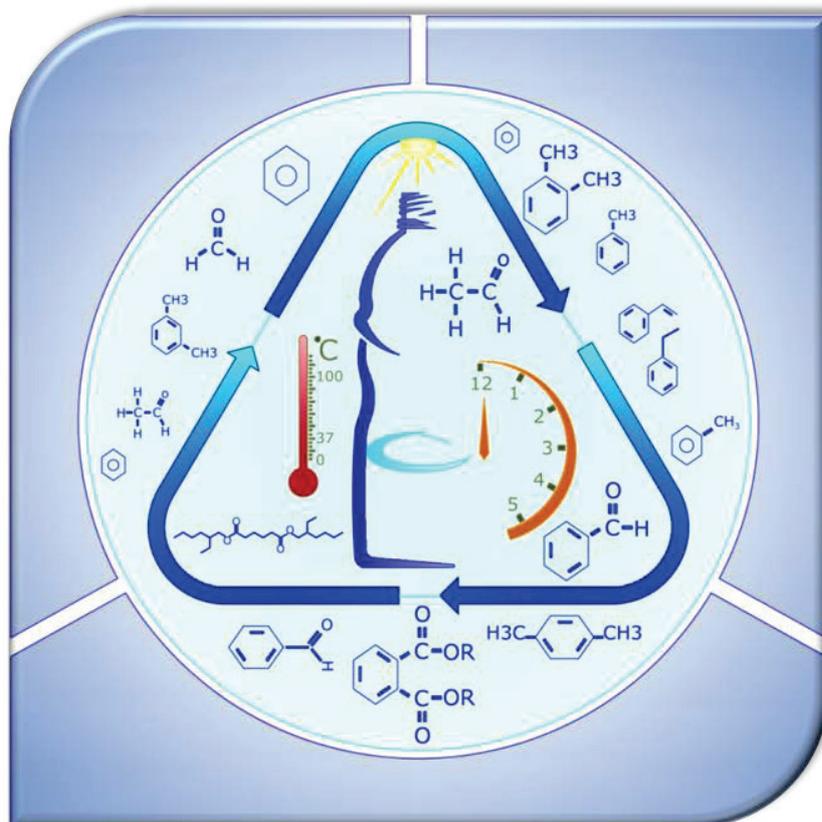
Dans la deuxième partie, nous présenterons les matériels et les méthodes auxquels nous avons eu recours tout au long de ce travail expérimental.

Dans la troisième partie, une description des résultats et des discussions de l'analyse des aldéhydes, des phtalates, des BTEX et du styrène dans les eaux minérales embouteillées, et l'analyse des composés organiques volatiles dans le PET et dans l'eau, seront présentés tout le long des chapitres 4, 5, 6 et 7. Dans ces quatre chapitres, l'optimisation et la validation des méthodes d'analyse ainsi que les résultats de l'analyse des échantillons sous différentes conditions de stockage seront exposés.

Enfin nous présenterons des conclusions sur l'intégralité de ce travail et les perspectives sur sa continuité.

PARTIE I

Revue Bibliographique



CHAPITRE 1

Synthèse bibliographique sur le PET et sur les interactions emballages-aliments

Ce chapitre a pour but de décrire le contexte de notre étude. Il débute par une présentation du polyéthylène téréphtalate (PET), polymère utilisé dans la fabrication des bouteilles d'eau. Ensuite dans cette partie nous détaillerons les voies de synthèses du PET à partir de l'acide téréphtalique et à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol. De même sont décrites les dégradations du PET au cours de sa mise en œuvre, ses propriétés barrières, thermiques, thermomécaniques et rhéologiques, ses domaines d'applications, ainsi que sa mise en œuvre en bouteilles par le procédé : injection-soufflage. Par la suite, les propriétés principales de la bouteille seront détaillées, propriétés mécaniques et propriétés barrières. Nous terminerons cette partie par les voies de valorisation du PET usagé.

La deuxième partie sera axée sur la présentation des interactions contenants-contenus dans l'emballage alimentaire puis nous nous focaliserons sur les fondements de la migration polymère - aliments. Une présentation des migrants potentiels qui peuvent être des réactifs et des produits de polymérisation, des additifs, et des SAI «Substances Ajoutées Involontairement» (en anglais : NIAS «Non-Intentionally Added Substances») sera réalisée puis nous présenterons le cadre réglementaire européen sur les matériaux en contact avec les denrées alimentaires en décrivant les limites et les tests de migration définis dans le règlement européen N°10/2011. La suite du chapitre présentera, dans deux parties distinctes, un bilan sur les composés identifiés, par différents auteurs, dans le matériau d'une part et dans les eaux embouteillées résultants de la migration d'autre part. La dernière partie du chapitre sera dédiée à l'intérêt du sujet au niveau nationale (Liban) et internationale ainsi qu'à l'exploitation des objectifs de cette thèse. Le chapitre se terminera par les propriétés physico-chimiques des contaminants ciblés dans notre étude et leurs effets sur la santé humaine.

1 LE POLYÉTHYLÈNE TÉRÉPHTALATE (PET)

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polymère semi-cristallin appartenant à la famille des polyesters thermoplastiques, considéré comme un excellent matériau pour de nombreuses applications. Il est largement utilisé pour la fabrication des bouteilles. Les bouteilles en PET ont progressivement remplacé le polychlorure de vinyle (PVC) et les bouteilles en verre sur le marché. La raison de cette évolution est que le PET présente une excellente résistance aux chocs, une résistance chimique, une clarté, un poids très faible des bouteilles par rapport aux bouteilles en verre, une bonne barrière aux gaz et une faible absorption d'humidité.

1.1 Synthèse

Le polyéthylène téréphtalate (PET) est un polyester linéaire dont l'unité de répétition est représentée par la figure 1-1 suivante.

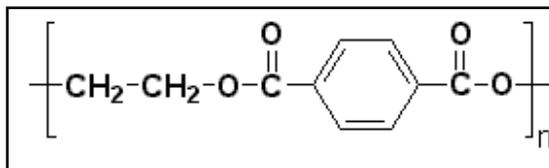


Figure 1-1 : Motif de répétition du polyéthylène téréphtalate. [NAÏT-ALI, K.L., 2008]

La présence d'un groupement rigide dans le squelette de la chaîne a une importance capitale sur la cohésion du polymère. Sa structure chimique lui confère ainsi une grande rigidité. Le PET peut être produit par différentes voies de synthèse. Nous n'en décrivons que les deux principales voies, les plus utilisées dans l'industrie [NAÏT-ALI, K.L., 2008], [PENNARUN, P.Y., 2001]:

- Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol
- Synthèse à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol.

Les deux synthèses comportent deux étapes : la synthèse du monomère bis-2(hydroxyéthyle)téréphtalate (BHET) puis sa polycondensation.

À noter que le glycol est préparé par oxydation de l'éthylène, l'oxyde d'éthylène résultant est ensuite hydrolysé pour donner l'éthylène glycol (ou éthane-1,2-diol). D'autre part l'acide téréphtalique est obtenu par oxydation du p-xylène alors que le diméthyle téréphtalate est

obtenu par estérification de l'acide téréphtalique. Ces deux réactions sont présentées dans la figure 1-2 [FUZESSERY, S., 1997], [KONKOL, L., 2004], [QUENTIN, J.P., 2004].

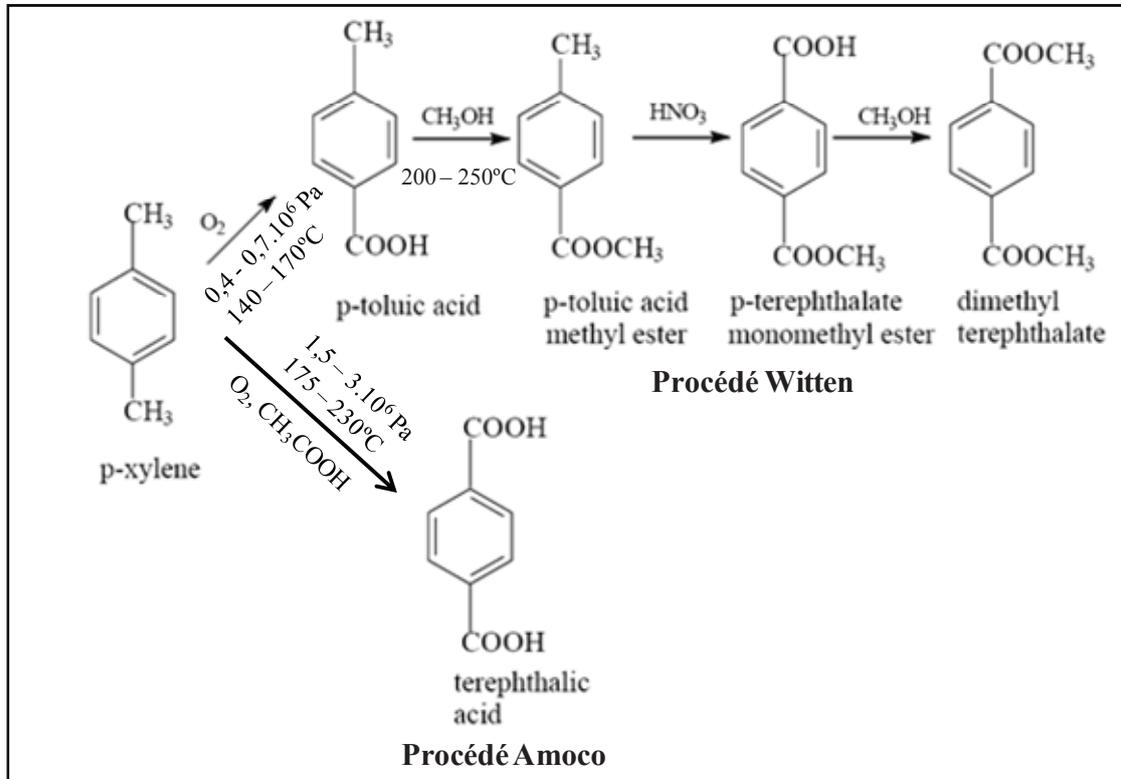


Figure 1-2 : Synthèse de l'acide téréphtalique et du diméthyle téréphtalate. [KONKOL, L., 2004]

1.1.1 Synthèse à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol

La prépolycondensation de l'acide téréphtalique (AT) et de l'éthylène glycol (EG) ne nécessite pas la présence d'un catalyseur puisque les groupements acides carboxyliques de l'AT sont réactifs et catalytiques (figure 1-3). La réaction se fait néanmoins à haute température (270 - 280°C) et sous vide (0,3 - 0,5 MPa) jusqu'à ce que le rapport [EG] / [AT] soit compris entre 1,3 et 1,5. L'eau et l'EG en excès sont alors éliminés à la fin de cette réaction qui dure entre 3 et 4 h. [NAÏT-ALI, K.L., 2008], [PENNARUN, P.Y., 2001], [FUZESSERY, S., 1997].

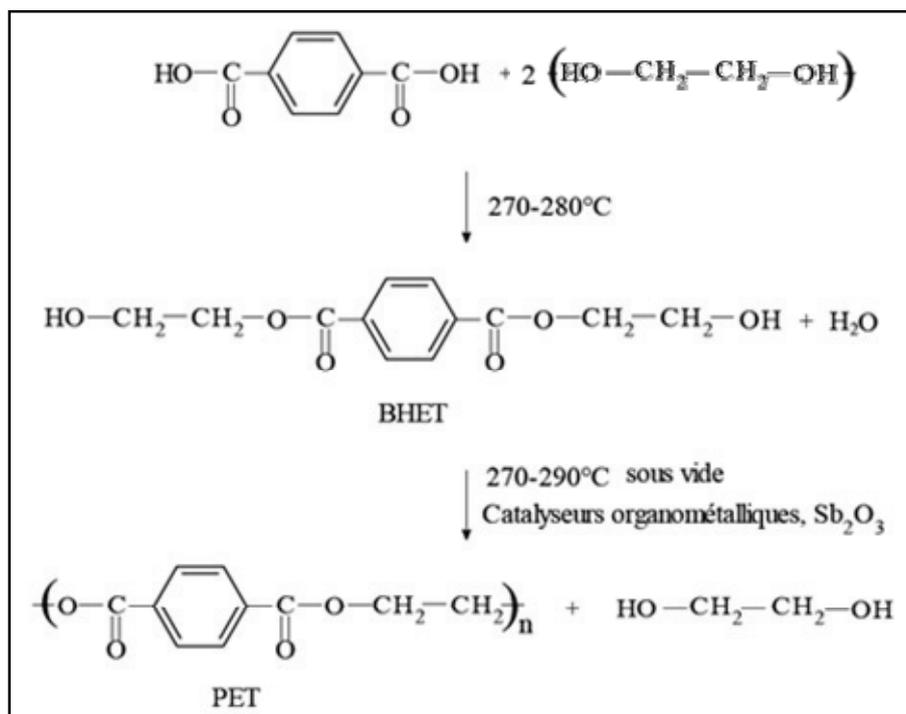


Figure 1-3 : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol.
[PENNARUN, P.Y., 2001]

L'étape de polycondensation est commune aux deux voies de synthèse. Elle est catalysée par des sels métalliques. Les catalyseurs à base d'antimoine (généralement des acétates et des oxydes) sont utilisés dans 90% de la production mondiale du PET [WESTERHOFF, P. et al., 2008], notamment le trioxyde d'antimoine (Sb_2O_3) à cause de son prix peu élevé par rapport à l'acétate et au glycoxyde d'antimoine. D'autres catalyseurs de polycondensation à base de germanium, titane, aluminium et des zéolites existent mais sont beaucoup moins employés à cause de leur prix et par le fait qu'ils génèrent du PET de moins bonne qualité [QUENTIN, J.P., 2004].

La réaction de polycondensation a lieu entre 270 et 290°C, sous vide (10-50 Pa), et par élimination progressive de l'excès en EG. La viscosité du mélange augmente fortement au cours de la polymérisation, ce qui nécessite l'augmentation de la température en cours de réaction. Cela génère des réactions secondaires qui peuvent modifier fortement les propriétés du polymère obtenu et aboutissent à la formation de motifs non conformes ou à des impuretés libres indésirables. Trois de ces réactions secondaires telles que la formation du

diéthylène glycol (DEG), de l'acétaldéhyde avec le formaldéhyde et enfin des oligomères cycliques sont présentées à titre d'exemple dans la section 4.3.1 [QUENTIN, J.P., 2004],[FEIGENBAUM, A. et BARTHELEMY, E., 2006].

1.1.2 Synthèse à partir du diméthyle téréphtalate et de l'éthylène glycol

Le mélange de diméthyle téréphtalate (DMT) et d'éthylène glycol (EG) est porté à une température variant entre 150 et 200°C, sous vide. La réaction nécessite l'addition d'un catalyseur (sel métallique) (figure 1-4). Lorsque le rapport [EG] / [DMT] est compris entre 1,7 et 2, le catalyseur est désactivé pour éviter une augmentation de la vitesse de dégradation thermique du polymère. A la fin de la réaction, les excès en EG et en méthanol sont distillés [NAÏT-ALI, K.L., 2008], [PENNARUN, P.Y., 2001].

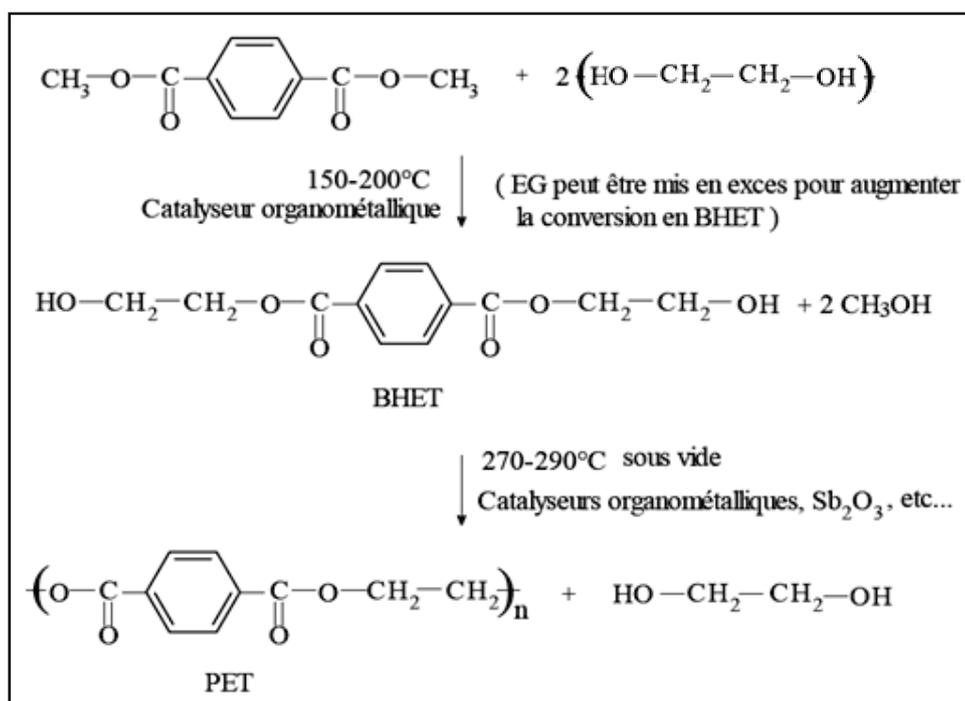


Figure 1-4 : Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol [PENNARUN, P.Y., 2001].

Ainsi la synthèse du PET consiste et dans les deux cas présentés ci-dessus, en une réaction réversible de polycondensation du BHET. Dans cette réaction l'utilisation de catalyseurs permet d'augmenter la vitesse de la polycondensation mais peuvent entraîner par la suite des réactions de dégradation.

1.2 Dégradation du PET

La mise du PET à une température supérieure à 250°C a pour conséquence de favoriser les réactions de dégradation et de condensation, responsables aussi bien de la rupture des chaînes macromoléculaires que de leur réarrangement structural. En outre la présence d'eau dans le matériau ou d'oxygène dans l'extrudeuse, entraîne une dégradation hydrolytique et thermo-oxydative des molécules.

1.2.1 Dégradation thermique

Le PET possède, par rapport à un nombre de polymères, une bonne tenue thermique (<150°C) permettant son utilisation à chaud autant que plats pour fours à micro-ondes [JOHNS, S.M. et al., 1995]. Cependant à des températures proches ou supérieures à la température de fusion, les dégradations par scission de chaîne augmentent rapidement et suivent le schéma réactionnel suivant (figure 1-5) :

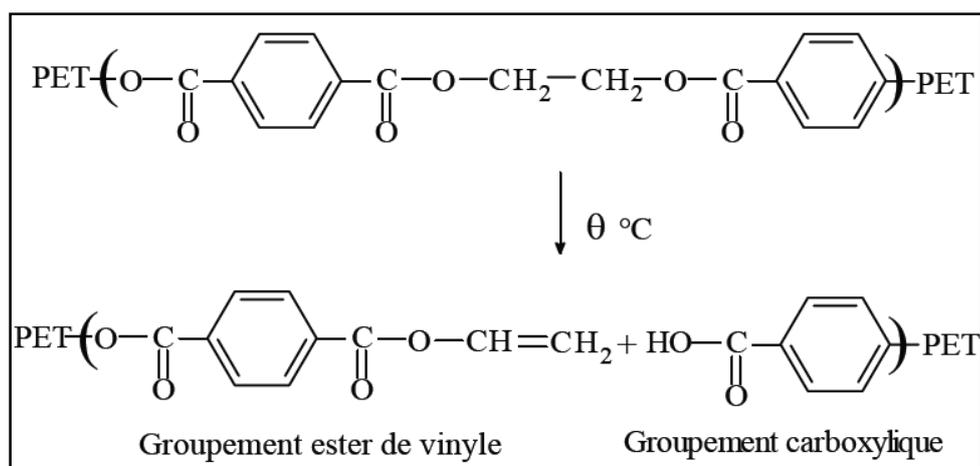


Figure 1-5 : Schéma réactionnel de la dégradation du PET par scission de chaîne [PENNARUN, P.Y., 2001].

Il s'agit d'une scission de la chaîne macromoléculaire au niveau des fonctions esters, qui a pour conséquence de former des fins de chaînes en vinylesters et des acides carboxyliques. Cette dégradation est accentuée par la présence de catalyseurs métalliques utilisés lors de la transestérification ou de la polycondensation.

A partir d'un certain degré de dégradation, les groupements vinylesters obtenus par scission de chaîne forment des aldéhydes (acétaldéhyde et formaldéhyde), qui sont difficilement quantifiables par dosage car ils se trouvent piégés dans la matrice semi-cristalline insoluble. Le dosage de ces substances peut se faire par gonflement et non par dissolution du polymère dans un solvant [VILLAIN, F. et al., 1995]. Ces aldéhydes sont les principaux produits de dégradation du polymère à la température de mise en œuvre (250-300°C) [DZIECIOL, M. et TRZESZCZYNSKI, J., 1998, 2000]. Dans le cas d'une application alimentaire, ce produit de dégradation migre facilement vers l'aliment et peut en dénaturer le goût et l'odeur. Heureusement, la grande volatilité de l'acétaldéhyde permet de l'extraire sous vide ou pendant le séchage.

La dégradation thermique est également responsable de la formation d'oligomères cycliques mais à des températures élevées.

1.2.2 Dégradation hydrolytique

L'hydrolyse du PET consiste en la scission des liaisons esters de la chaîne du polymère en présence des molécules d'eau. Chaque coupure de chaîne entraîne la formation des groupements terminaux d'acides carboxyliques et d'hydroxyles [CAMPANELLI, J.R. et al., 1993]. (figure 1-6).

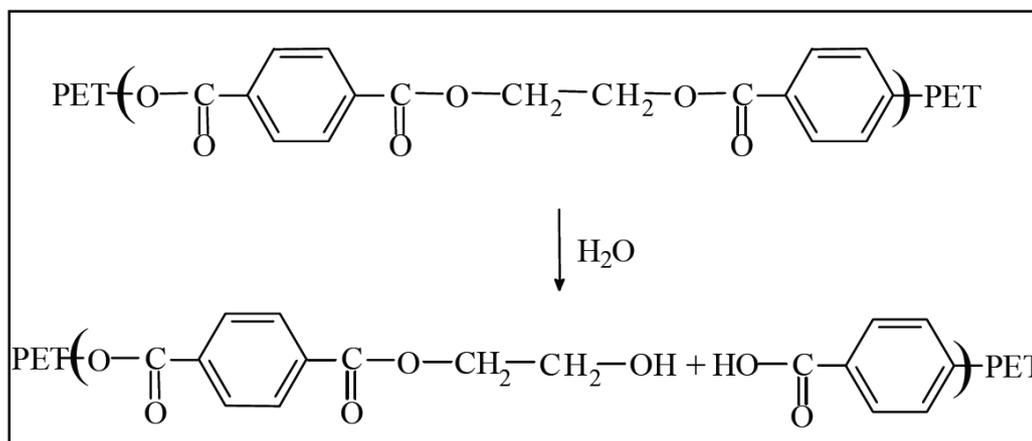


Figure 1-6 : Dégradation du PET par hydrolyse [PENNARUN, P.Y., 2001].

Cette réaction devient très rapide quand le polymère se trouve dans son état fondu, donc pendant le processus de fabrication de la préforme. Afin d'éviter les coupures des chaînes par

hydrolyse, il est important de réaliser un séchage adéquat du polymère avant de l'emmenner à son état fondu.

Quand le PET se trouve à l'état solide, la décomposition par hydrolyse est dépendante de la perméabilité et des mouvements macromoléculaires des chaînes. L'étape initiale de la décomposition se produit dans les zones amorphes du polymère. Par contre la partie cristalline du PET reste insensible à l'hydrolyse jusqu'à un état très avancée de la dégradation [PACI, M. et LA MANTIA, F.P., 1998], [LAUNAY, A. et al., 1994, 1999]. Ce type de dégradation est généralement très lent à des températures très inférieures de la température de fusion du PET qui se situe entre 245°C et 265°C. Ceci est dû à une faible vitesse de la réaction et à une adsorption assez lente de l'eau au sein de la matrice du polymère [CARTA, D. et al., 2003].

Le taux de dégradation obtenu par dégradation hydrolytique est bien plus important que celui mesuré pour les dégradations thermique et oxydative [LAUNAY, A. et al., 1994].

Par ce qui précède, les conditions de mise en œuvre et de stockage du PET sont délicates et nécessitent des précautions en termes de température et de taux d'humidité.

1.2.3 Dégradation photo-oxydative

Un polymère exposé à la lumière solaire et à l'air, peut être sujet au dégradation photochimique. En effet, c'est le cas pour le PET qui absorbe à une longueur d'onde (λ) située à l'extrême limite de l'UV solaire ($300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 330 \text{ nm}$). Cette dégradation est un phénomène superficiel, l'épaisseur de la couche dégradée est fonction décroissante de l'absorptivité du matériau et peut être limitée par la diffusion de l'oxygène [RICHAUD, E. et VERDU, J., 2011].

1.2.4 Dégradation thermo-oxydative

La cause principale de cette dégradation est le contact du polymère avec l'oxygène combiné à la température. Dans le cas des polymères semi-cristallins, l'oxydation thermique ne concerne que les zones amorphes et peut se produire dans toutes les étapes du cycle de vie d'un polymère [RICHAUD, E. et VERDU, J., 2011].

La dégradation thermo-oxydative est un processus chimique en boucle fermée qui génère ses propres amorçeurs : les hydroperoxydes formés au niveau des méthylènes et dont la décomposition se traduit par une scission de chaîne homolytique pouvant entraîner une accélération irréversible de la dégradation du matériau (figure 1-7).

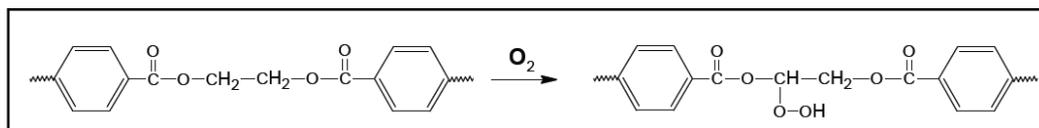


Figure 1-7 : Dégradation thermo-oxydative du PET [NAÏT-ALI, K.L., 2008].

L'oxydation est à l'origine de la formation d'acide carboxylique, d'alcool ainsi que des produits volatils comme l'acétaldéhyde pour des degrés d'oxydation relativement élevés et à haute température ($T > 250^{\circ}\text{C}$).

Ce processus chimique relativement complexe induit une modification de structure irréversible du matériau, et réduit fortement ses possibilités de mise en œuvre. La dégradation thermo-oxydative a lieu principalement pendant la formulation du produit dans les machines d'injection ou d'extrusion lors de la fusion du polymère [FSA, 2007]. Certains auteurs [ASSADI, R. et al., 2004], et [PACI, M. et LA MANTIA, F.P., 1998] ont montré que la dégradation thermo-oxydative est la source principale de problèmes lors de la mise en œuvre du PET.

L'une des conséquences de l'oxydation du polymère au cours de sa mise en œuvre est la coloration. Un certain nombre d'études ont montré que le jaunissement du matériau au cours de sa transformation à l'état fondu est dû à la formation de structures aromatiques conjuguées, de phénols et de cétoesters [CIOLACU, C.F.L. et al., 2006]. L'oxydation de ces fonctions peut conduire à la formation de substances chromophores complexes encore peu étudiées et responsables de l'évolution de la couleur du matériau avec le temps de chauffe. Cette couleur n'est pas souhaitable pour les emballages destinés aux boissons surtout au niveau du conditionnement de l'eau car la transparence donne une sensation de pureté. L'hydroxylation du noyau téréphtalique par la décomposition en température des fonctions hydroperoxydes et la formation d'esters insaturés peuvent également être une cause de la coloration du matériau [EDGE, M. et al., 1995, 1996].

La stabilité du PET vis-à-vis de la thermo-oxydation est dépendante de la nature des chaînes polymériques, spécialement du taux de diéthylène glycol obtenu durant la synthèse et de la nature du catalyseur utilisé pour la transestérification du PET [DZIECIOL, M. et TRZESZCZYNSKI, J., 1998, 2000]. En effet, des auteurs tels que [YANG, J. et al., 2010] ont mis en évidence que les catalyseurs à base de titane (utilisé pendant la polycondensation

du PET) augmentent considérablement la thermo-oxydation, par rapport aux catalyseurs à base d'antimoine.

Afin de compenser les effets de la dégradation thermo-oxydative et hydrolytique (les plus importantes), il est possible d'utiliser des extenseurs de chaînes qui réduisent le nombre de fins de chaînes acides carboxyliques, et permettent d'augmenter la viscosité du matériau ainsi que sa masse molaire [PACI, M. et LA MANTIA, F.P., 1998], [INCARNATO, L. et al., 2000], [TORRES, N. et al., 2001]. Mais l'utilisation d'extenseurs de chaînes est peu tolérée dans l'élaboration de films alimentaires à cause de leur nature chimique très souvent toxique et des risques importants de leur migration vers les aliments emballés.

Toutes ces réactions de synthèse et de dégradation sont donc susceptibles de créer dans le matériau des résidus chimiques de tailles diverses (donc des migrants potentiels) et qui pourront altérer les différentes propriétés du matériau. Les migrants potentiels seront détaillés dans la section 4 du présent chapitre.

1.3 Propriétés du PET

Le PET possède une bonne résistance aux produits chimiques, une faible perméabilité aux gaz et à la vapeur d'eau, un faible poids moléculaire, une remarquable résistance aux chocs et un procédé de recyclage assez facile à mettre en œuvre [CERETTI, E. et al., 2010]. On peut classer ces propriétés en quatre types :

1.3.1 Propriétés barrières

Le PET semi-cristallin est bien connu pour sa faible perméabilité aux gaz et à certains solvants. A titre d'exemple la faible perméabilité aux gaz est une qualité importante dans le cadre de la fabrication de bouteilles contenant des sodas ou des boissons gazeuses, dont il est indispensable de préserver le plus longtemps possible la nature gazeuse. Le tableau 1-1 recense les propriétés barrières du PET en fonction de sa cristallinité.

Tableau 1-1 : Propriétés barrières du PET amorphe et semi-cristallin, T = 25°C [NAÏT-ALI, K.L., 2008].

	Coefficient de perméabilité (cm ³ x 10 ¹³)	Coefficient de diffusion (cm ² .s ⁻¹ x 10 ⁶)	Solubilité (cm ³ x 10 ⁶)
PET amorphe			
Azote N ₂	0,011	0,0019	0,55
Oxygène O ₂	0,044	0,0045	0,98
Dioxyde de carbone CO ₂	0,227	0,0008	28
PET semi-cristallin (40%)			
Azote N ₂	0,005	0,0013	0,45
Oxygène O ₂	0,026	0,0035	0,72
Dioxyde de carbone CO ₂	0,118	0,0006	20

D’après le tableau 1-1 ci-dessus, le PET est un matériau faiblement perméable aux gaz. Ces valeurs dépendent des conditions de mesure et notamment de la température. Plus le matériau est cristallin et/ou orienté (par étirage ou soufflage par exemple), plus sa perméabilité sera faible puisque l’organisation des macromolécules ne laisse que peu d’espace aux molécules de gaz pour pénétrer ou traverser le matériau, même lorsque l’épaisseur du film est faible.

Généralement, l’obtention des propriétés souhaitées à partir d’un certain grade du PET passe par la maîtrise du procédé de mise en œuvre.

1.3.2 Propriétés thermiques

L’analyse thermique du PET par DSC (Differential Scanning Calorimetry ou Analyse Thermique Différentielle) montre trois transitions principales (figure 1-8 (a)).

La première, vers T=75°C, est la transition vitreuse et correspond à une variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. En dessus de cette température (T_g), la mobilité moléculaire augmente et le PET devient caoutchoutique.

La seconde transition apparaît vers 145°C et correspond à une recristallisation du PET amorphe. Cette transition exothermique apparaît pour des matrices dont le taux de cristallinité initial est relativement faible, et disparaît progressivement lorsque le taux de cristallinité augmente.

Enfin, la troisième transition est endothermique et se situe vers 260-270°C. Elle correspond à la fusion du polymère. La rigidité des chaînes, liée à la présence de cycles aromatiques, explique le haut point de fusion du PET par rapport aux polyesters aliphatiques. Cette température de fusion élevée donne une bonne stabilité thermique en l'absence de contraintes.

L'analyse thermogravimétrique montre que la masse du PET change entre 320 et 500°C et qui est dû à la dégradation du PET (figure 1-8 (b)).

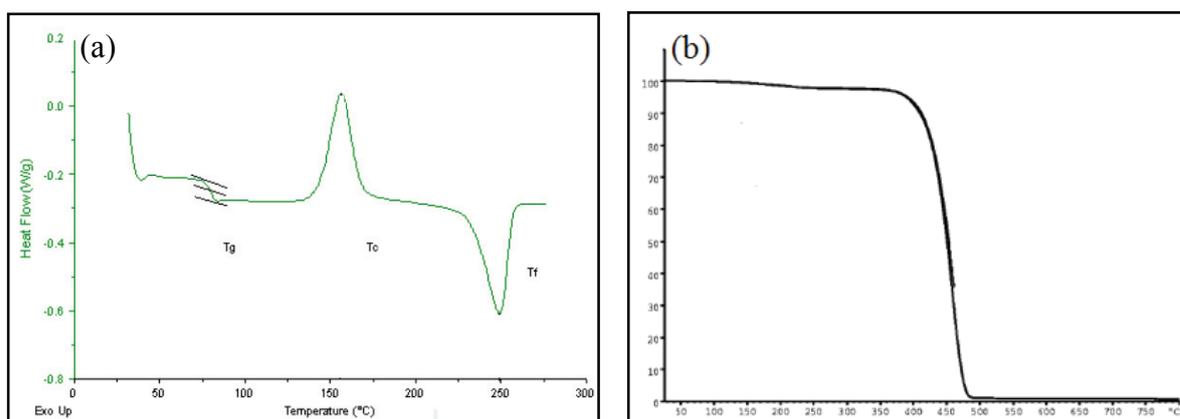


Figure 1-8 : (a) : Courbe de l'analyse thermique différentielle (b) : Courbe de l'analyse thermogravimétrique.

1.3.3 Propriétés thermomécaniques

Le PET, principalement utilisé à température ambiante, se présente dans un état vitreux et apparaît donc comme un matériau rigide. L'extrusion et l'injection de ce polymère se font généralement à une température supérieure à la température de fusion où les chaînes de ce polymère sont suffisamment mobiles.

1.3.4 Propriétés rhéologiques

La mise en œuvre du PET se fait alors généralement à l'état fondu, entre 270 et 290°C. A ces températures, la dégradation thermique du PET peut affecter de façon très importante et irréversible ses propriétés rhéologiques, en particulier au travers d'une diminution de la viscosité. Pour limiter alors cette dégradation, il est utile, durant la mise en œuvre, de sécher le polymère afin de réduire son temps de séjour à l'état fondu et de lui assurer une atmosphère modifiée afin d'éviter toute oxydation [PENNARUN, P.Y., 2001].

1.4 Domaines d'applications du PET

Le PET se retrouve dans trois domaines d'application principaux : les fibres, les films et les bouteilles. Les propriétés et les caractéristiques moléculaires du PET dépendent énormément de l'application recherchée. Ainsi, la sélection du grade approprié pour chaque application est déterminée par la mesure de sa viscosité intrinsèque, dont la valeur est directement liée à la masse moléculaire du matériau.

Le PET en raison de ses bonnes propriétés thermomécaniques, optiques et électriques, a trouvé de nombreuses applications dans les secteurs des industries électriques, électroniques, audiovisuels, arts graphiques, fournitures de bureaux, et emballages divers [FUZESSERY, S., 1997]. Au niveau de l'emballage alimentaire, le polyéthylène téréphtalate est l'un des matériaux plastiques les plus utilisés pour le conditionnement de l'eau minérale, des jus de fruits, de la bière, des huiles comestibles, des sauces, des mayonnaises, des Ketchup et des boissons gazeuses [OZLEM, K.E., 2008], [ASHBY, R., 1988]. Vu sa résistance à température élevée, il peut être utilisé pour chauffage au microonde [ASHBY, R., 1988].

1.5 Mise en œuvre des bouteilles en PET

Dans l'industrie, deux procédés de fabrication des corps creux en matériau polymère sont en compétition : l'extrusion-soufflage et l'injection-soufflage. Les propriétés mécaniques du PET, notamment sa faible viscosité à l'état fondu, ont favorisé la deuxième technique qui est divisée en trois étapes [DENIS, G., 1989], [PLANTAMURA, B. 2012] :

- L'extrusion-plastification de la résine de base
- L'injection de la matière fondue
- Le soufflage de la préforme et son refroidissement simultané.

1.5.1 Extrusion - plastification.

Le polymère est amené à la température de fusion dans une extrudeuse (figure 1-9) où la vis de plastification est généralement animée d'un mouvement de rotation (50 à 150 tours.min⁻¹) permettant le malaxage et le transfert de matière fondue vers la buse d'injection.

C'est principalement au cours de cette étape d'extrusion-plastification, où la température du polymère est supérieure à 280°C et où la dégradation thermique du PET intervient (voir

paragraphe 1.2.1). Par conséquent il est important d'optimiser les dimensions de l'extrudeuse afin de limiter dedans le temps de séjour du matériau.

1.5.2 Injection de la préforme

Le moule est refroidi par circulation interne d'eau à une température entre 10°C et 20°C afin de figer le PET dans un état amorphe. Le PET peut être injecté dans le moule froid en une seule fois pour former la préforme. Dans le but de protéger les aliments embouteillés de l'attaque de l'oxygène, le PET peut être injecté en plusieurs couches pour former une barrière fonctionnelle, ou co-injecté avec un autre polymère comme le polyéthylène naphthalate (PEN) afin d'améliorer ses propriétés barrières. Les préformes mono ou multicouches sont alors séparées du moule et du noyau. Elles peuvent être soufflées immédiatement, ou transportées et stockées jusqu'au dernier moment avant l'embouteillage de l'aliment. Cette seconde variante présente des problèmes de dégradation des préformes, notamment du fait de l'augmentation de leur taux d'humidité.

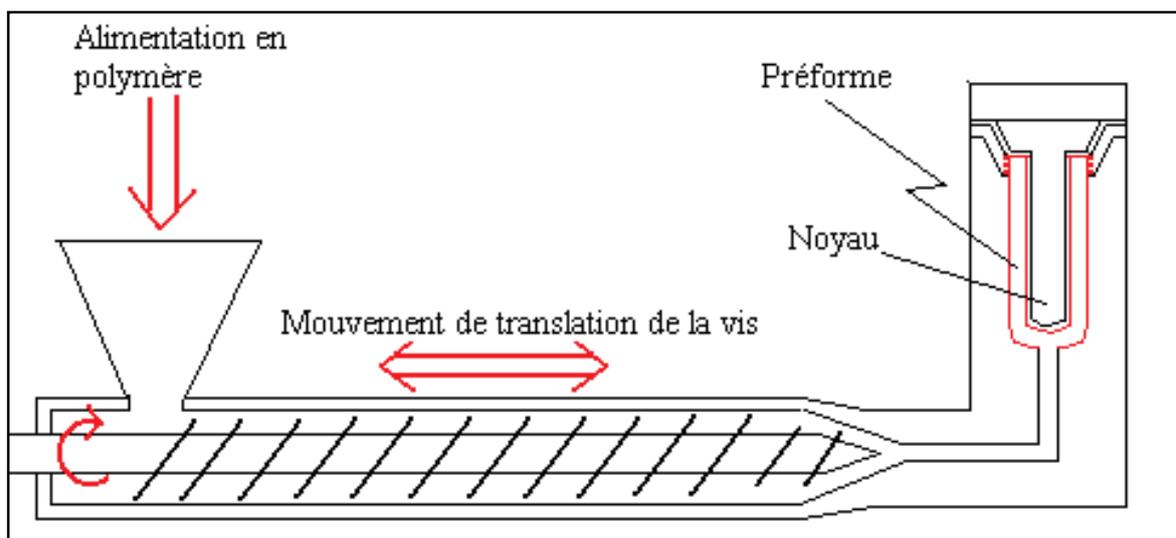


Figure 1-9 : Représentation schématique des phases d'extrusion-plastification et d'injection du PET [PENNARUN, P.Y., 2001].

1.5.3 Soufflage

Cette étape permet de mettre en forme la bouteille. La préforme est chauffée par rayonnement infra-rouge à une température supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) vers 95 à 100°C, puis placée dans le moule de soufflage. La préforme est bi-orientée par

étirement axial et radial, par soufflage à chaud et sous pression ($30 < P < 40$ bars) afin d'obtenir la bouteille définitive (figure 1-10). En effet, l'étirage provoque une orientation des segments de chaînes situés entre les points d'enchevêtrements de la matrice. Ainsi, il est possible d'obtenir un matériau transparent car peu cristallin mais résistant chimiquement puisque les chaînes orientées ont un comportement barrière équivalent à celui d'un matériau très cristallin. De même la vitesse de soufflage doit être élevée pour permettre un refroidissement rapide de la bouteille, et pour éviter une rétraction du matériau par relaxation de l'orientation ou par cristallisation.

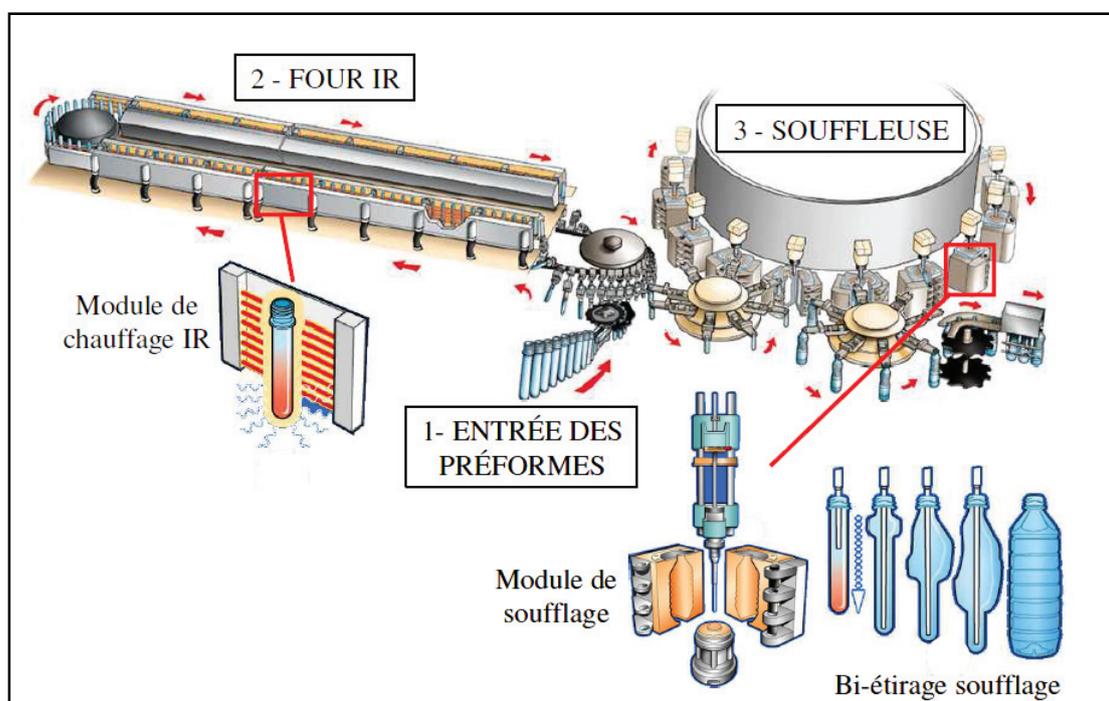


Figure 1-10 : Illustration du principe général de la fabrication d'une bouteille par injection-soufflage [BORDIVAL, M., 2009].

Les conditions de mise en œuvre des bouteilles sont étroitement liées à la microstructure du PET (cristallisation et orientation) induite par l'étirage mécanique. Un réglage optimal de mise en forme est la clé pour que la bouteille atteigne des bonnes propriétés barrières (impermeabilité aux gaz), optiques (transparence) et mécaniques (rigidité, résistance au choc, à l'écrasement, etc.) adéquates pour l'application exigée de cette bouteille [CHEVALIER, L. et al., 2001], [MARCO, Y. et al., 2004].

La production de bouteilles, utilisées en grande partie dans le domaine alimentaire, nécessite l'utilisation d'un PET à haut poids moléculaire. Cela s'explique d'une part par le procédé de fabrication adopté, qui est injection - soufflage, bi-étirage, et d'autre part par la nécessité d'obtenir des propriétés barrières suffisantes pour ce type d'application, surtout pour l'emballage des boissons gazeuses. En effet les chaînes du PET à haut poids moléculaires vont permettre un 'maillage' plus fin des chaînes après bi-étirage qui limitera la diffusion des molécules gazeuses de l'extérieur vers le contenu et vice versa.

1.6 Principales propriétés d'une bouteille

Les propriétés du PET semi-cristallin sont plus difficiles à définir car elles sont fonction du taux de cristallinité. De manière générale, un polymère semi-cristallin présente une fragilité supérieure par rapport au même polymère amorphe à cause des caractéristiques physiques et organisationnelles de la phase cristalline.

Les principales propriétés d'un PET amorphe et d'un PET semi-cristallin sont listées dans le tableau 1-2.

Tableau 1-2 : Principales propriétés du PET amorphe et du PET semi-cristallin [NAÏT-ALI, K.L., 2008].

Propriétés	PET amorphe	PET semi – cristallin
PHYSIQUES		
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1,30 – 1,34	1,47
Absorption d'eau (24H, en %)	0,16	0,1
MÉCANIQUES		
Contrainte seuil (MPa)	56	75
Allongement au seuil (%)	5	2,5
Module d'Young (MPa)	2000 – 2200	2600 – 2800
Allongement à la rupture (%)	200 – 300	70 – 100
THERMIQUES		
Température de fusion (°C)	-	255
Transition vitreuse (°C)	67	81

Les propriétés majeures utilisées pour mesurer la qualité d'une bouteille sont les suivantes :

- Ses propriétés mécaniques : par exemple sa résistance au choc et à l'écrasement.
- Ses propriétés optiques : notamment sa transparence vis à vis du rayonnement visible.
- Ses propriétés barrières : par exemple sa perméabilité au gaz. Cette propriété est cruciale pour le conditionnement des boissons carbonatées.

Les propriétés mécaniques de la bouteille sont affectées par la distribution d'épaisseur dans la bouteille. Il est souhaitable que l'épaisseur du corps de la bouteille soit le plus uniforme possible afin d'assurer une bonne rigidité de la structure. En outre, la maîtrise de l'épaisseur est indispensable afin de réduire la quantité de matière utilisée.

Dans l'industrie alimentaire, les polymères utilisés comme emballage doivent protéger l'aliment contre les pollutions extérieures, les microorganismes, la lumière, l'humidité, la diffusion d'oxygène et du dioxyde de carbone [FEIGENBAUM, A. et al., 1993].

L'oxygène de l'air est par exemple capable de pénétrer dans une bouteille en plastique et d'accélérer la détérioration de l'aliment telle que la formation d'odeurs et la perte de vitamines. Le dioxyde de carbone contenu dans les boissons gazeuses peut aussi être perdu au travers du matériau. Ainsi, l'utilisation du PET pour le conditionnement des boissons sensibles, tels que la bière, le jus et le vin, n'est pas très répandu et exige une date d'expiration inférieure à 6 mois, en raison de la perméation des gaz tels que l'oxygène, le dioxyde de carbone, la vapeur d'eau et les arômes. Ceci peut avoir un grand impact sur la qualité des produits consommés (voir paragraphe 2.2).

Plusieurs voies ont été proposées pour améliorer les propriétés barrières du PET :

- La sélection d'une température optimale pour le soufflage des bouteilles (100°C).
- La fabrication des bouteilles multicouches est très répandue dans les pays industrialisés. La perméabilité s'avérant limitée par une fine couche de polymère intercalée entre deux couches de PET. Les polyamides (PA), le copolymère d'alcool vinyl éthylène (EVOH), ou les polymères qui absorbent l'oxygène et les nanocomposites sont fréquemment utilisés pour ces structures de type «*sandwich*»

- La coinjection du PET avec un autre polymère comme le polyéthylène naphthalate (PEN) ou le poly(triméthylène-2,6- naphthalate) (PTN).
- Le dépôt sur la couche extérieure des préformes des composés organiques (époxy-amines) et inorganiques (généralement composés à base de carbone ou de silice) applicables par spray ou bien par trempage avant le soufflage de la bouteille pour réduire la perméabilité aux gaz des bouteilles en PET [CROS, S., 2007].

1.7 Voies de valorisations du PET usagé

La valorisation des matières plastiques est devenue depuis une vingtaine d'années un enjeu industriel et économique important. La production des déchets étant en croissance constante, le traitement des matériaux plastiques est devenu une évidence. Que ce soit par élimination ou par transformation. Pour cela les procédés de recyclage se sont largement développés au cours de ces dernières années.

Plusieurs procédés de recyclage du PET ont été mis au point par l'industrie. Dans un premier temps, le PET recyclé était destiné uniquement à l'industrie non alimentaire, notamment au secteur textile pour la fabrication des fibres. Bien que le PET se caractérise par sa faible capacité d'absorption, il existe la possibilité de contaminations des emballages PET usagé avec des substances provenant d'une utilisation inappropriée (stockage de produits ménagers, pesticides, gasoil, etc.) ou/et par contact avec des autres déchets. En effet, l'absorption de substances intrinsèques, non prévues à l'origine par le matériau polymère, pose un risque sanitaire [FEIGENBAUM, A. et BARTHELEMY, E., 2006], [SAX, L., 2010], [WELLE, F., 2011].

Depuis quelques années, l'industrie du recyclage a développé des procédés de nettoyage des éventuelles contaminations et une régénération du PET usagé permettant sa réutilisation pour le contact avec les denrées alimentaires. En outre, depuis l'année 2008 a été mis en application le règlement européen N° [282/2008] qui fixe la procédure à appliquer pour une éventuelle autorisation de ces procédés de recyclage des matières plastiques destinées au contact avec les denrées alimentaires. Ainsi plusieurs voies de valorisation du PET usagé ont été mises en place et ont été décrites par plusieurs auteurs [FEIGENBAUM, A. et BARTHELEMY, E., 2006], [AWAJA, F. et PAVEL, D., 2005], [WELLE, F., 2011].

On peut cependant classer tous ces procédés en trois catégories. La première catégorie concerne une valorisation de la matière qui se caractérise par trois processus : le recyclage mécanique qui consiste à produire de nouveaux matériaux à base de PET recyclé et le recyclage chimique qui conduit à la production de monomères par dégradation du polymère recyclé et le recyclage en multicouche qui consiste à séparer par une couche de matériau vierge l'aliment et le polymère recyclé pour former une barrière fonctionnelle. La seconde catégorie concerne une réutilisation directe de la bouteille après lavage, et enfin la troisième catégorie qui consiste en une valorisation énergétique conduisant à la destruction totale du matériau (figure 1-11).

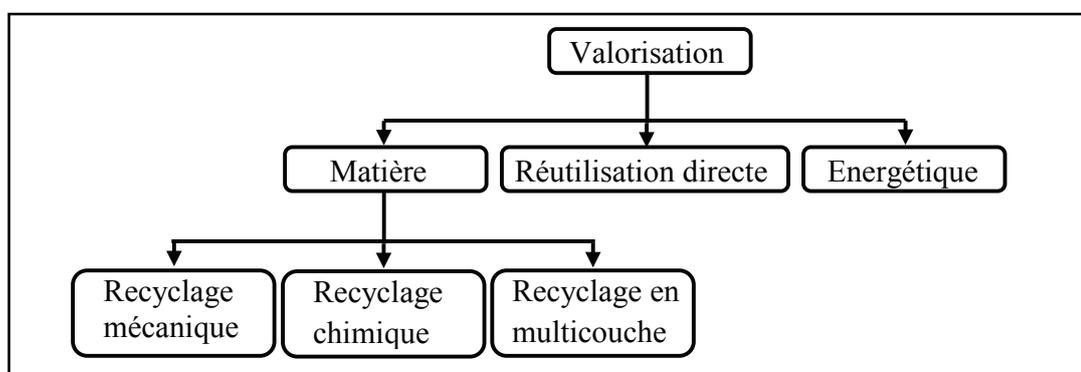


Figure 1-11 : Schéma de principe de la valorisation.

1.7.1 La valorisation de la matière : recyclage mécanique

Le recyclage mécanique consiste à traiter des bouteilles collectées, puis broyées et nettoyées. Le PET ainsi collecté est trié, broyé, purifié, puis transformé en une matière première de haute grade technique qui est mise sous forme de paillettes ou de granulés. Les paillettes sont lavées à chaud (70°C – 90°C) avec de la soude diluée ou avec des tensioactifs pour éliminer des polluants éventuellement présents sur la surface du polymère. Cependant, certains auteurs [FRANZ, R. et al., 2004] ont rapporté que cette phase de lavage n'élimine pas certaines substances absorbées par le polymère. Par conséquent, le PET recyclé résultant de l'extrusion de ces paillettes, n'est pas suffisamment pur pour le contact direct avec les aliments.

Ainsi l'inconvénient majeur du recyclage mécanique est la présence d'eau et de contaminants dans le matériau pendant sa mise en œuvre, ce qui engendre ou catalyse des

réactions de dégradation responsables de la diminution de la masse molaire de la résine recyclée.

1.7.2 La valorisation de la matière : recyclage chimique

La structure macromoléculaire du PET est détruite par dépolymérisation (par des réactions de méthanolyse, de glycolyse ou d'hydrolyse) pour donner des monomères et des oligomères, qui sont ensuite purifiés par des procédés reposant sur des principes différents (distillation et cristallisation). Ces monomères sont polymérisés pour donner un matériau équivalent au polymère initial. Le polymère obtenu peut ensuite être utilisé pour la fabrication d'emballages alimentaires. L'avantage est qu'il n'est pas nécessaire de trier le PET avant sa transformation, et qu'il est possible d'utiliser différents grades de PET sans que cela n'ait d'influence sur les produits obtenus. Ce type de recyclage est le procédé le plus sûr du point de vue de la décontamination, mais le procédé de transformation génère un coût élevé en énergie et c'est pourquoi il est peu utilisé.

1.7.3 La valorisation de la matière : recyclage en multicouche

De nombreuses techniques de recyclage sont actuellement en cours de développement. L'une de ces techniques utilisées consiste à séparer par une couche de matériau vierge l'aliment et le polymère recyclé pour former une barrière fonctionnelle. Cette couche n'empêche pas la migration dans l'aliment, mais la décale dans le temps. Elle possède une bonne résistance chimique et une stabilité thermique raisonnable [AWAJA, F. et PAVEL, D., 2005].

La migration des substances depuis les barrières fonctionnelles utilisées dans les bouteilles en PET a été largement étudiées [FRANZ, R. et al., 1996], [PENNARUN, P.Y., 2001], [FEIGENBAUM, A. et al., 2005], [WIDÉN, H. et al., 2004]. Ces études ont été basées sur la prédiction de la migration des substances modèles en fonction de l'épaisseur de la barrière et en fonction de la technologie de mise en œuvre des films et des bouteilles en PET multicouches. Deux facteurs sont déterminants pour l'efficacité des barrières fonctionnelles [WELLE, F., 2011]:

- L'épaisseur de la couche du PET vierge dans le produit fini. Cette épaisseur doit être sélectionnée à partir de la concentration des polluants dans le PET recyclé.

- Le contrôle de la température pendant le soufflage de la préforme multicouche. Une température élevée fait augmenter le coefficient de diffusion des substances intrinsèques présentes dans le PET recyclé vers la couche du PET vierge (figure 1-12).

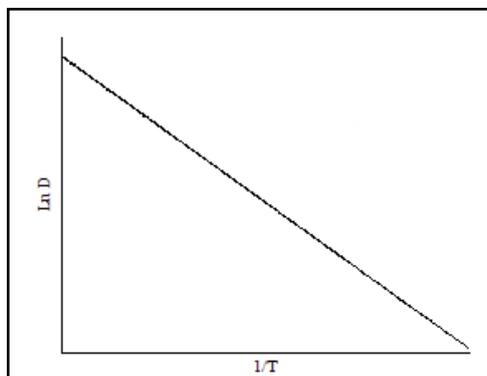


Figure 1-12 : Courbe $\ln D$ (coefficient de diffusion) en fonction de $1/T$ (température).

Dans le cadre de notre étude, l'approvisionnement des bouteilles d'eau minérale a été réalisé sur les grandes surfaces de distributions. Par conséquent, nous n'avons pas eu d'indications sur la qualité du PET des bouteilles testées et si ce PET comprend une quantité recyclée ou pas. De même l'éventuelle présence dans l'eau minérale testée de substances issues de la migration ne pourra pas être reliée au taux de recyclage des bouteilles en PET utilisées.

1.7.4 La réutilisation directe

La réutilisation directe des bouteilles en PET a été réalisée dans certains pays européens comme les pays scandinaves, les Pays Bas, l'Autriche, l'Allemagne et la Belgique. Les bouteilles collectées sont soumises à un lavage à chaud (environ 70°C) avec des détergents, en suivant une procédure similaire à celle pratiquée pour les bouteilles en verre, puis à un contrôle par des sondes qui détectent et éjectent les bouteilles contenant des polluants volatils ou liquides. Cependant ce système ne permet pas de s'affranchir de façon fiable des risques de pollutions accidentelles ou délibérées par des molécules pouvant être absorbés par le PET.

1.7.5 La valorisation énergétique

Le PET étant produit uniquement à partir de gaz naturel ou de pétrole, sa combustion complète a lieu entre 800 et 1000°C et a pour effet de produire de l'oxygène, de l'eau et du

dioxyde de carbone. L'incinération de matières plastiques permet de produire de la chaleur qui est ensuite transformée en énergie électrique ou en vapeur. De nombreux pays ont adopté ce mode de valorisation car il constitue une solution à la valorisation du PET fortement contaminé. Mais cette technique est vivement critiquée car elle contribue à l'effet de serre par émission de dioxyde de carbone [FEIGENBAUM, A. et BARTHELEMY, E., 2006], [QUENTIN, J.P., 2004], [NAÏT-ALI, K.L., 2008], [PENNARUN, P.Y., 2001].

2 LES INTERACTIONS CONTENANTS – CONTENUS DANS L'EMBALLAGE ALIMENTAIRE

Plusieurs types d'interactions existent entre un emballage (contenant) et le produit emballé (contenu). L'inertie d'un emballage est rarement totale. L'interaction entre le contenant et le contenu peut aboutir à des transferts de matière ce qui peut engendrer par exemple une altération des propriétés organoleptiques de l'aliment ou éventuellement un problème toxicologique peut se poser. Ce contact contenant/contenu peut également influencer les propriétés mécaniques de l'emballage [KONKOL, L., 2004].

Les principaux types d'interaction contenant/contenu sont les suivants (figure 1-13):

- La Migration de substances (appelés migrants) présentes dans le matériau d'emballage vers l'aliment [NIR, M.M. et RAM, A., 1996], [DEPLEDT, F., 1989].
- La perméation de substances d'un côté à un autre des parois de l'emballage (constituants d'encre, de colles,...) [CASTLE, L. et al., 1989]. On accorde une importance particulière à la perméation de gaz (O_2 vers l'aliment, CO_2 vers l'extérieur de l'emballage) [HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. et al., 1999], [TAWFIK, M. S. et al., 1998].
- L'adsorption des constituants de l'aliment par l'emballage, par exemple des arômes [AURAS, R. et al., 2006], [HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. et al., 2001], [LEBOSSE, R. et al., 1997].

Ces phénomènes, présentés sur la figure 1-13 peuvent se dérouler séparément ou simultanément [FAYOUX, S.C. et al., 1997].

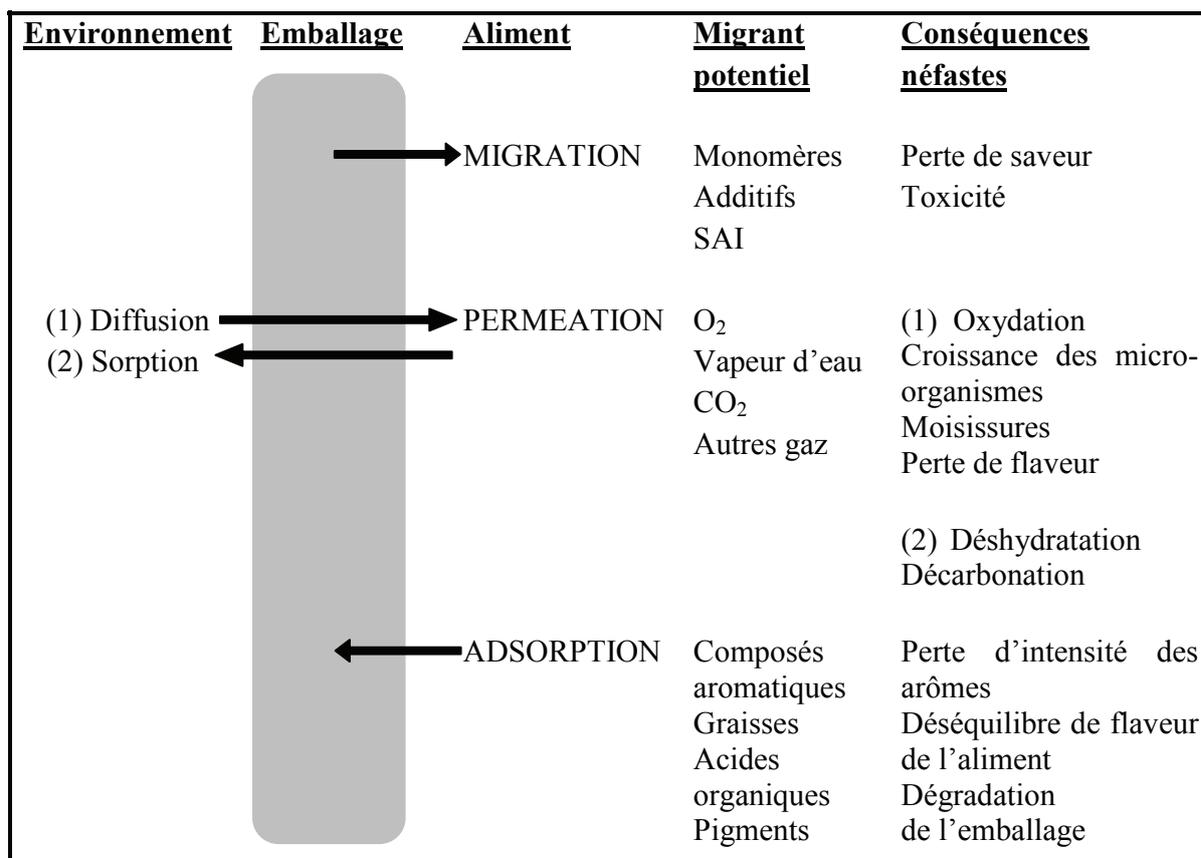


Figure 1-13 : Les interactions possibles entre l'emballage, l'aliment et l'environnement ainsi que leurs conséquences [NIELSEN, T.J. et JÄGERSTAD, I.M., 1994].

2.1 Migration

La migration correspond au transfert des constituants de l'emballage vers l'aliment. Il peut s'agir d'adjuvants technologiques (catalyseurs, plastifiant, anti-oxydants), de monomères résiduels, d'oligomères, de pigments, des solvants des encres d'impression et des produits néoformés ou des produits de dégradation. La migration peut induire des problèmes de toxicité mais également des odeurs indésirables et c'est pourquoi elle est considérée comme un processus de contamination des aliments.

2.2 Perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz, dans les deux sens à travers l'emballage, notamment le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment, tel que le dioxygène (diffusion) et de l'intérieur vers l'extérieur de l'emballage tel que le dioxyde de

carbone et les arômes (sorption). Ce phénomène doit être réduit afin d'éviter la prolifération des bactéries dans l'aliment, les pertes de carbonatation dans les boissons gazeuses et la perte des arômes ou de saveur dans le produit fini. En effet, les propriétés organoleptiques des aliments résultent d'un fin équilibre entre le phénomène de sorption et celui de diffusion [FEIGENBAUM, A. et al., 1993], [KONKOL, L., 2004], [ZAKI, O., 2008], [SEVERIN, I. et al., 2011].

La perméation P d'une molécule est fonction du coefficient de diffusion D (paramètre cinétique) et du facteur de solubilité S (paramètre thermodynamique qui est un coefficient de partage) de cette molécule dans le polymère.

$$P = D \times S$$

Tous les paramètres influant sur D et S joueront également des rôles importants sur la perméabilité. Les coefficients D et S sont thermiquement activés et dépendent de l'état structural du polymère. La perméabilité sera donc plus importante pour des molécules linéaires ou allongées que pour celles de géométrie sphérique, pour des polymères à l'état caoutchoutique que pour des polymères vitreux, et pour des polymères amorphes que pour des polymères semi-cristallins et/ou orientés. La perméabilité au gaz du PET (en particulier O₂ et CO₂) est directement dépendante de la cristallisation induite par étirage et de l'orientation de la phase amorphe résultant du soufflage des bouteilles. Plus le polymère est cristallin et/ou orienté, plus sa perméabilité diminue puisque la disposition des macromolécules ne laisse que peu d'espace aux molécules de gaz pour pénétrer ou traverser le matériau polymère.

2.3 Adsorption

L'adsorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi de l'emballage plastique suivie de leur pénétration dans le polymère. Il s'agit notamment des composés d'arômes, de la graisse, des pigments et des acides organiques. Ceci peut provoquer une perte de saveur et un changement des propriétés mécaniques et barrières des emballages, outre une coloration du matériau d'emballage lorsque le contenu est pigmenté, ce qui peut réduire la perception de la qualité [SEVERIN, I. et al., 2011]. Le phénomène d'adsorption est plus fréquent avec des composés lipophiles, cela est dû à leur grande affinité pour la plupart des emballages qui sont aussi peu ou pas polaires (PE, PET, PS, PP) [FEIGENBAUM, A. et al., 1993]. En outre, si le matériau plastique est recyclé ou réutilisé comme emballage destiné au

contact alimentaire, les composés étrangers préalablement adsorbés sur le polymère deviennent des éventuels migrants [SAX, L., 2010].

Dans la présente étude, nous allons nous intéresser plus précisément au phénomène de migration exclusivement pour les bouteilles en PET utilisées pour le conditionnement de l'eau minérale et ceci pour des exigences toxicologiques et de sécurité alimentaire.

Dans la section suivante, les fondements de la migration polymère/aliment seront détaillés et ensuite concrétisés pour l'emballage PET.

3 FONDEMENTS DE LA MIGRATION POLYMÈRE - ALIMENTS

La migration peut se définir comme le transfert de matière d'une source externe vers l'aliment. De façon générale, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant la consommation de l'aliment. Le processus de migration depuis l'emballage polymérique et jusqu'au produit alimentaire peut être décrit en trois étapes différentes, étroitement liées entre elles et qui se déroulent conjointement. Ces étapes sont les suivantes [LAU, O.W. et WONG, S.K., 2000]:

- La diffusion du migrant à travers le polymère gouvernée par le coefficient de diffusion du migrant dans le polymère d'emballage (D).
- La solvatation à l'interface polymère/aliment contrôlée par le coefficient de partage (K).
- La dispersion dans l'aliment qui dépend du coefficient de diffusion du migrant dans l'aliment et aussi de la convection qui est particulièrement le cas avec les liquides.

3.1 Diffusion du migrant à travers le polymère

La diffusion est le processus permettant le transfert de la matière d'une partie du système à une autre. Elle est le résultat des mouvements aléatoires des molécules dans le système. Le coefficient de diffusion (D) représente la vitesse de migration d'une substance à travers chaque phase. La théorie de diffusion est basée sur l'existence d'un gradient de concentration en milieu isotrope. Alors la vitesse de transfert d'une substance diffusante est proportionnelle au gradient de concentration. La migration des substances dans les systèmes polymère/aliment

peut être modélisée par la deuxième loi de Fick suivant l'équation 1-1 [SCHWARTZBERG, H.G. et CHAO, R.Y., 1982].

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right) \quad (1-1)$$

Où C est la concentration du composé diffusant dans le polymère, x est la position dans le matériau et t est le temps.

3.2 Solvation à l'interface polymère-aliment

À ce stade, le migrant se déplace par voie de solvation dans les denrées alimentaires. Si les migrants sont plus solubles dans l'aliment que dans le polymère, ils ont une grande tendance à migrer vers l'aliment, ce qui augmente leur taux de migration dans ces derniers.

D'autre part, dans le cas inverse, Lorsqu'un migrant potentiel a peu d'affinité avec le liquide alimentaire, la migration à l'équilibre peut être incomplète [DUCRUET, V. et al., 1996], [MESSADI, D. et VERGNAUD, J.M., 1982]. Un équilibre s'instaure à une température donnée entre le liquide alimentaire et l'emballage. On peut donc définir le coefficient de partage polymère - aliment (K) de chaque migrant par le ratio entre la concentration à l'équilibre dans le polymère (Cp) et dans l'aliment (Cs), selon l'équation 1-2:

$$K = \frac{C_p}{C_s} \quad (1-2)$$

Différentes molécules n'ayant pas le même coefficient de partage migreront de façon différente vers un aliment donné : on parle de sélectivité de l'aliment. C'est ce que certains auteurs [HAMDANI, M. et FEIGENBAUM, A., 1996] ont montré avec la migration de l'huile de soja époxydée (ESBO), plastifiant du PVC, vers trois liquides de différentes polarités : éthanol, huile de tournesol et isooctane (simulateur d'aliment). L'ESBO, contenant un groupement polaire, migre de façon plus importante dans l'éthanol que dans l'huile de tournesol ou l'isooctane.

3.3 La dispersion dans l'aliment

À ce stade, juste au-delà de l'interface polymère-aliment, les molécules migrantes diffusent loin de l'interface et passe dans la majorité de l'aliment au hasard. Le fait de mélanger ou d'agiter le produit conditionné pourrait accélérer la cinétique de décrochement des composés de la surface du matériau plastique. La solubilité des migrants et leur coefficient

de diffusion dans l'aliment en question, sont les facteurs principaux qui régissent la dispersion des migrants dans ces aliments, affectant ainsi le taux de migration dans son ensemble [LAU, O.W. et WONG, S.K., 2000], [PRADEAU, D., 2006], [REYNIER A., 2000].

La migration dépend d'un certain nombre de paramètres dont il faut tenir compte pour prédire et évaluer la migration depuis un emballage donné.

3.4 Les facteurs influant sur la migration

Il existe des facteurs internes et des facteurs externes qui ont un effet direct sur la migration des molécules présentes dans l'emballage (figure 1-14).

Les facteurs internes font référence à des propriétés inhérentes des molécules migrantes et aux matériaux tels que la nature chimique des substances (monomères, additifs, néoformés) présentes dans les matières plastiques ainsi qu'à l'état structural et à la morphologie du polymère.

Le contact avec l'aliment (composition et propriétés chimiques) et les conditions d'exposition ou d'usage du matériau sont des éléments externes influençant la migration.

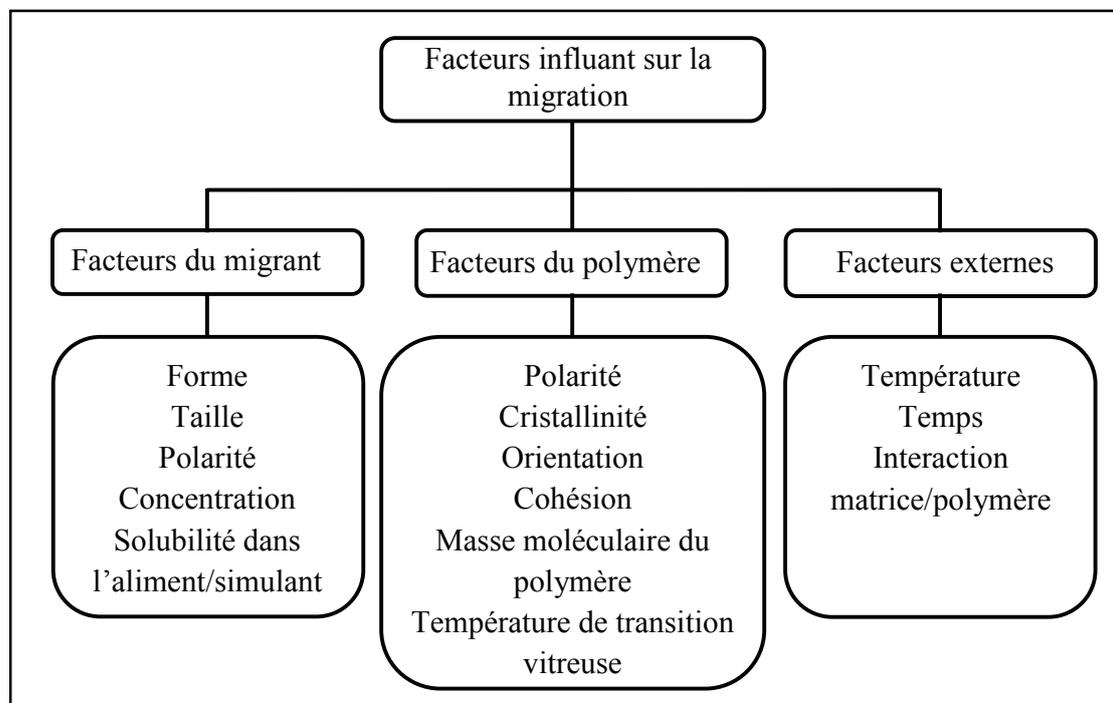


Figure 1-14 : Les facteurs influant sur la migration

3.4.1 Facteurs du migrant

La migration dépend de la structure chimique du migrant tel que la forme, la taille, la polarité, la concentration du migrant ainsi que sa solubilité dans l'aliment ou dans le simulant. (figure 1-14).

Par exemple, des auteurs tels que [REYNIER A., 2000] et [MOISAN, J.Y., 1980], ont montré que dans les polyoléfines, pour une même masse moléculaire, les composés linéaires ont une diffusivité plus importante que ceux de géométrie sphérique. En outre plusieurs études ont montré que dans les polymères vitreux, des molécules de forme linéaire diffusent jusqu'à 1000 fois plus vite que des molécules de forme sphérique, à volume moléculaire équivalent [BERENS, A.R. et HOPFENBERG, H.B., 1982].

Certains auteurs [FEIGENBAUM, A. et al., 1993] ont rapporté que le poids moléculaire et la structure chimique des migrants sont deux paramètres qui ont une influence directe sur la migration. Naturellement, la migration diminue si la masse moléculaire augmente.

Trois catégories différentes des migrants représentées dans le tableau 1-3 ont été listées.

Tableau 1-3 : Catégories des migrants potentiels emballage - aliment classifiées selon leur poids moléculaire d'après [FEIGENBAUM, A. et al., 1993].

Poids moléculaire (PM) du migrant (g/mole)	Type de migrant	Caractéristiques
PM < 250 - 300	Monomères les plus communs. Quelques additifs.	Migration spontanée due à la volatilité des composés.
200 < PM < 1200	Peu de monomères. Additifs communs. Produit de dégradation.	Migration dépendante du type d'aliment conditionné (aqueux - gras).
PM > 1200	Autres additifs. Oligomères. Produits de dégradation des additifs de grande masse.	Migration très basse.

De même, autres auteurs [CASTLE, L. et al., 1988] ont suggéré l'utilisation des plastifiants à haut poids moléculaire afin de réduire leur migration dans les aliments, en raison de la dépendance de la taille moléculaire sur la migration. Autres chercheurs [BANER, A.L. et al., 1994b] ont modélisé cet effet en montrant que la migration a diminué avec l'augmentation du poids moléculaire. Certains auteurs [BEGLEY, T.H. et HOLLIFIELD,

H.C., 1990a] ont montré que la migration du trimère cyclique dans l'huile de maïs dépasse celle du tétramère cyclique qui, à son tour, supérieure à celle de l'hexamère cyclique, ce résultat est presque certainement attribuable aux différences de la taille moléculaire. L'auteur Scott, G. [**SCOTT, G., 1988**] a mis en évidence que l'introduction des groupes tert-butylé dans les antioxydants phénoliques diminue leur diffusion.

En outre, l'auteur Miltz, J. [**MILTZ, J., 1998**] a établi que la migration du toluène à partir du PET dans l'eau a augmenté avec la concentration initiale du toluène.

Des auteurs tels que [**HAMDANI, M. et FEIGENBAUM, A., 1996**] et [**FERON, V.J. et al. 1994**] ont montré que la polarité et la solubilité du migrant sont des facteurs déterminant de la migration. Par exemple, les auteurs Hamdani, M. et feigenbaum, A. [**HAMDANI, M. et FEIGENBAUM, A., 1996**] ont constaté que le TEHTM [tris (2-éthyl hexyle) trimellitate] migre plus dans l'isooctane et dans l'huile que dans l'éthanol, sans doute parce que le TEHTM est hydrophobe et préfère davantage les solvants apolaires. Le contraire a été observé pour l'ESBO (Epoxidized Soy Bean Oil) (huile de soja époxydée), qui contient des groupes polaires et migre donc plus dans l'éthanol que dans l'isooctane et l'huile. De même, autres chercheurs [**DEVLEIGHIERE, F. et al., 1998**] ont observé que la migration globale dans les simulateurs d'aliments gras était plus élevée que celle dans les simulants aqueux. Cette observation a été attribuée à la plus grande solubilité des migrants organiques dans un simulant gras que dans un simulant aqueux. Certains auteurs [**FERON, V.J. et al. 1994**] ont suggéré que la faible solubilité du lindane dans l'eau pourrait être le facteur limitant pour sa remigration de la bouteille vers le simulateur de boissons gazeuses.

3.4.2 Facteurs du polymère

La migration dépend aussi des caractéristiques morphologiques et chimiques du polymère tel que la polarité, la cristallinité, l'orientation et la cohésion des chaînes moléculaires, la masse moléculaire du polymère, et de la température de transition vitreuse [**BEGLEY, T.H. et al., 1995**] (figure 1-14).

Le coefficient de diffusion est généralement plus faible dans un polymère vitreux que dans un polymère caoutchoutique. À noter que le coefficient de diffusion dans les polymères vitreux est moins dépendant de la structure de la molécule migrante [**PENNARUN, P.Y., 2001**] [**FEIGENBAUM, A. et BARTHELEMY, E., 2006**]. La diffusivité décroît avec l'augmentation du taux de cristallinité car la phase cristalline agit comme une barrière

impermeable à la diffusion [BOVE, L. et al., 1996a, 1996b], [ROGERS, C.E., 1965], mais également parce que la mobilité des chaînes amorphes (plus ou moins engagées dans des zones cristallines) chute. Certains auteurs [SAMMON, C. et al., 1997, 2000] le montrent bien en mesurant le coefficient de diffusion de l'eau dans le PET en fonction de son taux de cristallinité. Cette diffusivité est divisée par 16.5 lorsque le taux de cristallinité passe de 4 à 25%.

De même, le chercheur Ashby, R. [ASHBY, R., 1988] a présenté les effets de l'augmentation de l'épaisseur du film et de la cristallinité sur la migration globale à partir de PET trempé dans l'huile d'olive. La migration globale a été diminuée avec l'augmentation de la cristallinité et de l'orientation. A l'inverse, la migration a été augmentée de façon linéaire avec l'épaisseur du film. Certains auteurs [BANER, A.L. et al., 1994a], [BEGLEY, T.H. et HOLLIFIELD, H.C., 1990b] ont également discuté des implications similaires de l'épaisseur du film et du taux de cristallinité sur la migration.

En outre, des ramifications dans les chaînes du polymère entraînent plus de défauts dans les cristallites d'où un taux de cristallinité plus faible et par conséquent, une augmentation de la diffusivité [PENNARUN, P.Y., 2001].

L'orientation des chaînes du polymère agit également sur la diffusivité [RUVOLLO-FILHO, A. et DE CARVALHO, G.M., 1996], [ROGERS, C.E., 1965]. En effet, l'étirement des chaînes oriente la forme des microvides dans une direction préférentielle. Le matériau n'est plus isotrope et la diffusivité dans le sens de l'étirement est plus importante que celle dans la direction perpendiculaire. De même, la diffusivité dans la direction perpendiculaire à l'orientation diminue par rapport au même matériau non orienté car l'étirement crée des tensions le long des chaînes, nécessitant une déformation (donc tension) supplémentaire pour permettre le passage des diffusants entre les chaînes.

N.B : *La phase cristalline est composée par un assemblage ordonné des chaînes polymériques liées entre elles. Les chaînes de la phase amorphe sont plus ou moins désordonnées et jouent le rôle de liaison entre les cristallites qui constituent la phase cristalline.*

Un milieu isotrope est un milieu dont les propriétés sont identiques quelle que soit la direction d'observation. Par exemple, les liquides ou les solides amorphes sont (statistiquement) isotropes alors que les cristaux, dont la structure est ordonnée et dépend de la direction, sont anisotropes.

3.4.3 Facteurs externes

En outre, la migration dépend des facteurs externes tel que la température, le temps de stockage et des interactions contenant – contenu [ASHBY, R., 1988], [REYNIER, A. et al., 2001], [REYNIER A., 2000], [SCHMID, P. et al., 2008], [WEGELIN, M. et al., 2001], [WIDÉN, H. et al., 2004] (figure 1-14).

L'auteur Ashby, R. [ASHBY, R., 1988] a montré que la migration globale de l'ensemble des migrants cédés par le PET à 40°C pendant 10 jours dans le simulant aqueux est inférieure à celle dans l'huile d'olive. De même, il a montré qu'il existe une relation linéaire entre la migration globale dans l'huile d'olive à 175°C et la racine carrée du temps de contact.

En termes d'interaction, il existe une possibilité de pénétration à partir du simulant et vers l'emballage polymérique. La cinétique de cette pénétration croit avec l'affinité réciproque des deux milieux, par exemple les matières grasses dans les polyoléfines ou bien l'eau dans le PET [FEIGENBAUM, A. et BARTHELEMY, E., 2006], [VERDU, J., 2000]. Cette introduction des molécules dans l'ensemble des chaînes macromoléculaires entraîne une baisse de la température de transition vitreuse (T_g) du polymère et en conséquence ca accélère la diffusion [ZAKI, O., 2008]. Une autre conséquence de la pénétration du solvant dans le polymère est le gonflement, ce qui endommage la structure interne du polymère et facilite la sorption des autres constituants de l'aliment [KONKOL, L., 2004].

D'autre part certains auteurs [TAWFIK, M.S., et HUYGHEBAERT, A., 1998] ont montré qu'il y avait une relation entre la mesure de la migration du styrène à partir du polystyrène dans le lait et la teneur en matière grasse de ce lait. Ces auteurs ont également conclu que le niveau de migration dépend de la température et du temps de stockage. De même, d'autres auteurs [SNYDER, R.C. et BREDER, C.V., 1985] ont suivi la migration du styrène à partir du polystyrène dans différents solvants. Les résultats ont montré que la pénétration des solvants les plus agressifs tels que le décanol et 50% éthanol a contribué à une augmentation de la migration du styrène. Cette pénétration du solvant a été plus prononcée à une température plus élevée, 70°C par rapport à 40°C et donc la migration du styrène a été plus élevée.

Des auteurs tels que [LICKLY, T.D. et al., 1990] ont étudié la migration d'un antioxydant à partir du polyéthylène haute densité (HDPE) et du polypropylène (PP) dans une

série de simulateurs d'aliments gras et ont démontré qu'une relation de type Arrhenius existe entre le coefficient de diffusion et la température pour la migration de l'antioxydant.

De même, d'autres chercheurs [GOYDAN, R. et al., 1990] ont trouvé une corrélation entre le coefficient de diffusion et la température en étudiant la migration des antioxydants à partir du HDPE et du polyéthylène basse densité (LDPE) dans l'huile de maïs, dans l'éthanol 95%, dans l'eau et dans l'éthanol 8%. Le taux de migration était plus élevé dans les aliments gras que dans les aliments aqueux. Certains auteurs [BANER, A.L. et al., 1994a], [VIJAYALAKSHMI, N.S. et al., 1999] ont confirmé pour le PET, la relation de type Arrhenius entre la température et le coefficient de diffusion et pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse qui est de $\sim 70^{\circ}\text{C}$ pour le polymère étudiée.

La migration peut avoir lieu dans différents matériaux, mais la particularité des emballages plastiques réside dans la nature et le nombre de substances susceptibles de migrer [FEIGENBAUM, A., 2002]. Dans la section suivante, les natures des migrants potentiels seront détaillés.

4 LES MIGRANTS POTENTIELS

Toute substance présente dans un matériau d'emballage peut migrer vers l'aliment. Cependant, seuls les migrants potentiels de masse molaire inférieure à $1000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ sont susceptibles de poser un risque sanitaire. En effet, le Comité Scientifique de l'Alimentation Humaine (CSAH) a estimé que les molécules de masse supérieure sont peu assimilées par le tractus gastro-intestinal, de même, ces grosses molécules présentent une très faible capacité à diffuser [FEIGENBAUM, A., 1998].

Une classification des migrants potentiels en trois catégories facilite l'évaluation du risque sanitaire :

- Les réactifs et produits de polymérisation.
- Les additifs des polymères.
- Les migrants qui n'appartiennent à aucune des catégories précédentes, et à caractère non prévisibles, les SAI.

4.1 Les réactifs et produits de polymérisation

Les monomères sont utilisés dans la synthèse des polymères. Des traces de monomères et d'oligomères peuvent subsister à la fin de la synthèse, et être retenus dans la matrice où ils sont généralement très solubles. Ils ont un potentiel de migration important, leur masse moléculaire étant souvent faible. Dans certains cas, des monomères seront néoformés par dégradation lors de la mise en œuvre du polymère.

Des catalyseurs ou des amorceurs sont également utilisés pour augmenter les rendements et les cinétiques de polymérisation. Ces substances (ou leur dérivés) à base de métaux et/ou de substances organiques sont susceptibles d'être présentes dans l'emballage.

Comme on l'a déjà vu dans la section 1.1 l'acide téréphtalique, le diméthyle téréphtalate et l'éthylène glycol sont les composés les plus communs utilisés pour la synthèse du PET. Le produit intermédiaire formé dans les deux principaux mécanismes de synthèse est le bis-2-(hydroxyéthyle)téréphtalate (BHET). Les catalyseurs à base d'antimoine (Sb) sont les plus communément employés pour accélérer la réaction de polycondensation du PET. Toutes ces substances peuvent subsister dans la matrice et être des migrants potentiels dans la bouteille en PET. La présence de traces d'antimoine dans les bouteilles en PET est bien connue et a été largement étudiée [WELLE, F. et FRANZ, R., 2011], [WESTERHOFF, P. et al., 2008], [KERESZTES, S. et al., 2009].

En outre, lors de la polycondensation, des petites molécules peuvent être obtenues comme sous-produits de réaction. Par exemple, selon le type de la polycondensation du PET, de l'eau ou du méthanol peuvent être générés. Ce dernier est bien entendu toxique et les industriels cherchent à l'éliminer par différents procédés. De même, des traces d'oligomères sont décelables, le trimère cyclique étant celui que l'on trouve en quantité la plus importante. Les produits de dégradation lors de la synthèse du PET seront détaillées dans la section 4.3.1 du présent chapitre.

4.2 Les additifs

Les additifs sont ajoutés aux polymères afin de faciliter leur mise en œuvre et dans le but de modifier, d'améliorer ou d'adapter leurs propriétés mécaniques, chimiques et biologiques depuis leur mise en œuvre et jusqu'à la fin de l'utilisation de l'emballage [ZAKI, O., 2008],

[MOISAN, J.Y., 1980], [CARETTE, L., 1992], [REYNIER A., 2000]. Les additifs constituent les migrants potentiels de l'emballage [SEVERIN, I. et al., 2010], car ils ne sont pas liés chimiquement à la chaîne polymérique et sont source probable de produits néoformés qui ont pour origine essentielle des substances dont le rôle technologique est de réagir au lieu et à la place du matériau polymère [SEVERIN, I. et al., 2011]. On considère deux classes principales d'additifs :

4.2.1 Les stabilisants

Ces additifs permettent de conserver au cours du temps les propriétés physico-chimiques des polymères en réagissant à leur place . La fonction principale de ces additifs est d'empêcher ou de retarder les dégradations par oxydation de la structure chimique du polymère. Cette oxydation peut se produire pendant la mise en œuvre ou l'usage du matériau plastique. Les stabilisants permettent d'inhiber, de réduire et de modifier la formation des radicaux afin d'augmenter la durée de vie du polymère [LAU, O.W. et WONG, S.K., 2000], [ZAKI, O., 2008]. On distingue deux principaux types de stabilisants [PENNARUN, P.Y., 2001], [CARETTE, L., 1992], [BACH, C. et al., 2012]:

- Les antioxydants

Les antioxydants sont ajoutés pour freiner les réactions d'oxydation, qui peuvent avoir lieu pendant l'extrusion, la mise en forme et lors de l'utilisation de la matière plastique. L'oxydation est catalysée par la présence de résidu du catalyseur, de défauts dans les chaînes des polymères, par la lumière et par la température. Ils sont normalement ajoutés jusqu'à une quantité de 2% en masse, au cours de la polymérisation et avant la mise en œuvre du polymère.

Il existe différents types d'antioxydants destinés aux matières plastiques selon le mécanisme utilisé pour inhiber l'oxydation: des donneurs d'hydrogène, des piègeurs de radicaux libres et des composés facilitant la décomposition de groupements hydroperoxydés. Les antioxydants phénoliques appartiennent au groupe des donneurs d'hydrogène et ils sont les plus utilisés pour la stabilisation des polymères. Les antioxydants les plus communs sont les bisphénol A, 2,6-Bis(tert-butyl)hydroxytoluène (BHT), Irganox, Isonox, Ultrinox, Mark PEP, et Irgafos [CARETTE, L., 1992], [GIROIS, S., 2004], [VITRAC O., et JOLY, C., 2008].

- **Les antilumières plus précisément les anti-UV**

La cause principale de la dégradation par photo-oxydation des matériaux plastiques est la présence d'impuretés ou de groupements chromophores dans le polymère. Le mécanisme de protection des anti-UV est basé sur leur absorption à la place du polymère de la radiation UV et ensuite la dissipation de cette radiation sous forme de chaleur, empêchant la création des radicaux libres sur les chaînes macromoléculaires. Les anti-UV les plus communs sont les Hydroxybenzophénones et les Benzotriazoles (Chimassorb et Tinuvin) [CARETTE, L., 1992], [GIROIS, S., 2004], [VITRAC O., et JOLY, C., 2008].

la structure de ces additifs est très ramifiée, ces molécules diffusent plus difficilement dans les matrices polymères que des molécules plus linéaires de masse équivalente comme les plastifiants.

4.2.2 Les adjuvants technologiques

Ces composés sont ajoutés aux polymères pour améliorer ou modifier leurs propriétés comme la stabilité, la souplesse, la teinte, etc. Il en existe une grande diversité que l'on peut classer par leur mode d'action [PENNARUN, P.Y., 2001]:

- Modificateurs des propriétés mécaniques (charges, renforts, antichocs, plastifiants).
- Colorants et pigments.
- Additifs de mise en œuvre (plastifiants, stabilisants).
- Modificateurs des propriétés de surface (antistatiques, lubrifiants).

La migration d'adjuvants se caractérise par la perte des propriétés qu'ils devaient fournir au polymère. Par conséquent les bonnes propriétés intrinsèques du PET font que ce polymère puisse atteindre les propriétés souhaitées sans le recours à des additifs tels que des antioxydants et des plastifiants [ILSI, 2000].

Ci-dessous, sont présentés les additifs et leurs produits de dégradation référencés dans la bibliographie. A noter que ces additifs sont surtout utilisés dans les bouteilles en PET destinées au conditionnement de l'eau:

- **Colorants**

Les pigments sont ajoutés au niveau de traces (quantité inférieure à 0,0005%) pour différentes qualités de PET. Le phtalocyanine de cuivre est un pigment utilisé pour donner une

coloration bleue aux matières plastiques. Ce composé se caractérise par une grande stabilité thermique. Normalement aux températures d'usage du matériau polymérique aucun produit de dégradation de ce composé n'a été rapporté [FSA, 2007].

- *Stabilisants UV*

Selon le site [Nabond], des nanoparticules à base de titane sont employées comme stabilisants UV des bouteilles en PET destinées au conditionnement de l'eau. Les nanoparticules de nitrure de titane ont pour fonction de réduire le jaunissement du PET dû à l'exposition solaire et d'augmenter la résistance du polymère pendant sa mise en œuvre.

- *Agents complexants « scavengers » et agents stabilisants de l'acétaldéhyde*

L'acétaldéhyde est la cause principale des modifications organoleptiques de l'eau embouteillée. Il existe des additifs qui, lorsqu'ils sont ajoutés durant le processus de production des bouteilles, sont capables d'inhiber la formation de l'acétaldéhyde. Ces additifs, en fonction de leur mécanisme d'action, sont classés comme agents complexants ou comme agents stabilisants [FRANZ, R. et Welle, F., 2008], [FSA, 2007]. Certains auteurs [VILLAIN, F. et al., 1995] ont testé plusieurs agents stabilisants pour inhiber ou pour réduire la dégradation thermique du PET et ce qui permet par la suite de réduire la formation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde. L'acide 4-amino-benzoïque, la diphenyl amine, l'acide 3,5-dihydroxybenzoïque ont montré la meilleure capacité de stabilisation des résines en PET. L'auteur Jen, Z.C. [JEN, Z.C., 2002] a breveté une méthode pour la production des granulés en PET avec une basse concentration en acétaldéhyde. Cette méthode est basée sur l'utilisation de stabilisants phosphoriques combinés à un antioxydant phénolique (Irganox-425 ou 2,2'-methylenebis[6-tert-butyl-4-ethylphenol]), ajoutés juste avant la polycondensation du PET. D'autres auteurs [RULE, M. et al., 2001] ont rapporté l'antranilamide comme agent complexant de l'acétaldéhyde le plus utilisé pour la fabrication des bouteilles en PET destinées au conditionnement de l'eau minérale.

Pour résumer cette section sur les additifs et adjuvants technologiques, on peut affirmer que les seuls additifs employés pour les bouteilles en PET destinées exclusivement au conditionnement de l'eau sont des colorants, des nanoparticules à base de titane (stabilisants UV) et des agents complexants ou des stabilisants de l'acétaldéhyde.

Cependant, de nombreuses publications ont montré la présence de certaines substances dans les eaux embouteillées en PET à priori non attendues, comme c'est le cas des phtalates, et qui ne correspondent pas forcément à une pollution des ressources en eau. La source de ces molécules est controversée. Selon certains auteurs [BACH, C. et al., 2012], [ASHBY, R., 1988], [CAO, X.L., 2010] et [FSA, 2007] les plastifiants comme les phtalates ne sont pas censés être utilisés pour la fabrication des bouteilles en PET. En outre, les phtalates dans les matériaux au contact alimentaires sont soumis à une réglementation stricte et plusieurs études ont montré leur présence dans le PET et dans l'eau embouteillée en PET [BALAFAS, D. et al., 1999], [BISCARDI, D. et al., 2003], [CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003], [SCHMID, P. et al., 2008], [LEIVADARA, S.V. et al., 2008], [CAO, X.L., 2008], [MONTUORI, P. et al., 2008]. En outre, plusieurs auteurs ont mis en évidence les risques sanitaires résultant du mélange de ces molécules dans les eaux, au moyen d'essais de cytotoxicité, de genotoxicité et de perturbation endocrinienne.

A noter que certaines études concernant la présence des phtalates et de l'adipate dans les eaux embouteillées en PET seront décrites et discutées dans la section 7 du présent chapitre.

4.3 Les migrants potentiels à caractère non prévisibles ou les substances ajoutés involontairement (SAI)

Il s'agit de toute substance présente dans le matériau et non introduite délibérément pendant sa fabrication. Ces substances n'ont aucune fonction pour la mise en œuvre ni pour les performances de l'emballage. A signaler qu'elles ne font pas partie des listes positives et qu'elles sont introduites involontairement durant la fabrication des matières plastiques [FRANZ, R. et Welle, F., 2008]. Elles peuvent provenir de plusieurs origines :

- Des impuretés présentes dans les additifs utilisés pour la mise en œuvre de l'emballage [MUNCKE, J., 2009].
- De la dégradation du polymère, de ses additifs, sous l'action de la lumière, de l'oxydation, d'une mise en œuvre à haute température prolongée, d'une hydrolyse ou de la réactivité entre eux. Ils sont non prévisibles dans la mesure où ces réactions sont mal connues. [BAYER, F.L., 1997], [SEVERIN, I. et al., 2011].

- Des substances étrangères en provenance de l'extérieur et dont leur présence est liée à un manque d'imperméabilité de l'emballage [KONKOL, L., 2004], [CERETTI, E. et al., 2010].
- Des pollutions avant le recyclage de l'emballage suite à un usage non adéquat de celui-ci (produits domestiques, essence, huiles, diluants, solvants, pesticides et autres) [BAYER, F.L., 1997], [FEIGENBAUM, A. et al. 1997], [FRANZ, R. et al., 1996, 1997], [LAOUBI, S. et VERGNAUD, J.M., 1995], [SAX, L., 2010].

4.3.1 Les produits de dégradation du PET

Les néoformés sont générés suite à des réactions secondaires qui peuvent avoir lieu pendant la polymérisation du PET. La principale formation de ces produits a lieu pendant la polycondensation du PET et ceci en raison des températures de travail élevées qui sont situées entre 270 et 290°C. Ainsi cette dégradation thermique du polymère étudié génère des sous-produits tels que les oligomères, le diéthylène glycol, les composés organiques volatils tels que le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les aldéhydes (formaldéhyde, acétaldéhyde et benzaldéhyde), les hydrocarbures aliphatiques C1-C4, les hydrocarbures aromatiques (benzène, toluène, éthylbenzène et styrène), les esters (benzoate de vinyle, acétate de méthyle), du méthanol, de l'acétophénone, du 2-Methyl-1,3-dioxolane et du 1,3-dioxolane [DZIECIOL, M. et TRZESZCZYNSKI, J., 1998, 2000], [FRANZ, R. et Welle, F., 2008], [FSA, 2007]. Mais l'hydrolyse et l'oxydation du polymère peuvent aussi générer des néoformés [OZLEM, K.E., 2008], [DI FELICE, R. et al., 2008]. Certains auteurs [BESNOIN, J.M. et CHOI, K.Y., 1989] ont listé les composés qui peuvent être générés. Ces produits de dégradation peuvent modifier les propriétés de l'emballage PET et certains sont susceptibles d'être des migrants potentiels. Ci-dessous, sont présentés exclusivement les mécanismes de formation des produits de dégradation du PET qui peuvent présenter un risque potentiel de diffusion vers l'eau embouteillée.

- Formation du diéthylène glycol (DEG)

La formation du DEG dans le PET peut s'expliquer par une réaction de déshydratation des chaînes du BHET, ce qui implique la formation des groupements éthers en terminaison (figure 1-15). Ces groupements éthers ont une influence directe sur le degré de flexibilité des chaînes du PET et ralentissent la cristallisation du polymère. C'est pour cette raison que le

DEG s'utilise aussi comme comonomère dans certaines qualités du PET [ROMÃO, W. et al., 2009].

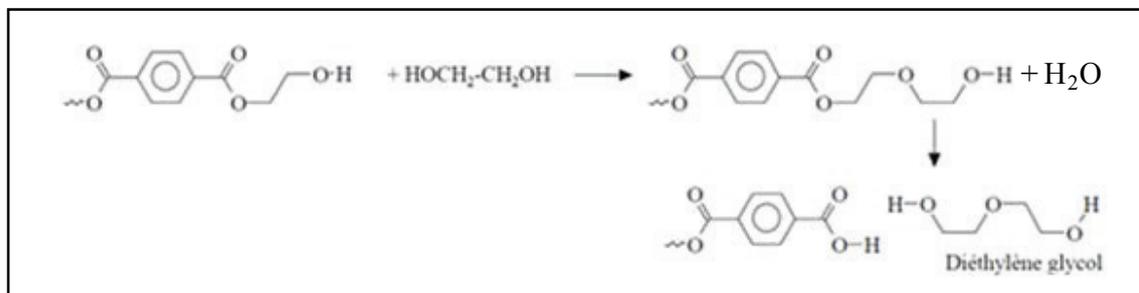


Figure 1-15 : Exemples de dégradation du PET en diéthylène glycol [FEIGENBAUM, A. et BARTHELEMY, E., 2006].

En tout cas, la formation du DEG dépend de la température, du temps de réaction et du type de catalyseur. En effet, des auteurs tels que [CHEN, J.W. et CHEN, L.W., 1999] ont mis en évidence que l'utilisation du trioxyde d'antimoine comme catalyseur durant la polycondensation du PET augmente la formation du DEG résiduel.

- Formation de l'acétaldéhyde et du formaldéhyde

La présence et la diffusion de l'acétaldéhyde depuis l'emballage en PET et vers l'eau minérale embouteillée ont été largement étudiées [NAWROCKI, J. et al., 2002], [MUTSUGA, M. et al., 2006], [DABROWSKA, A. et al., 2003], etc (voir paragraphe 7). Ce composé volatil est généré par dégradation thermique du PET. La formation de groupements vinyle entraîne la libération de l'acétaldéhyde par réaction avec l'eau ou avec les fins de chaînes hydroxyles (figure 1-16). D'autre part, l'acétaldéhyde est une source d'altérations organoleptiques dans l'eau embouteillée avec du PET [NIJSSEN, B. et al. 1996].

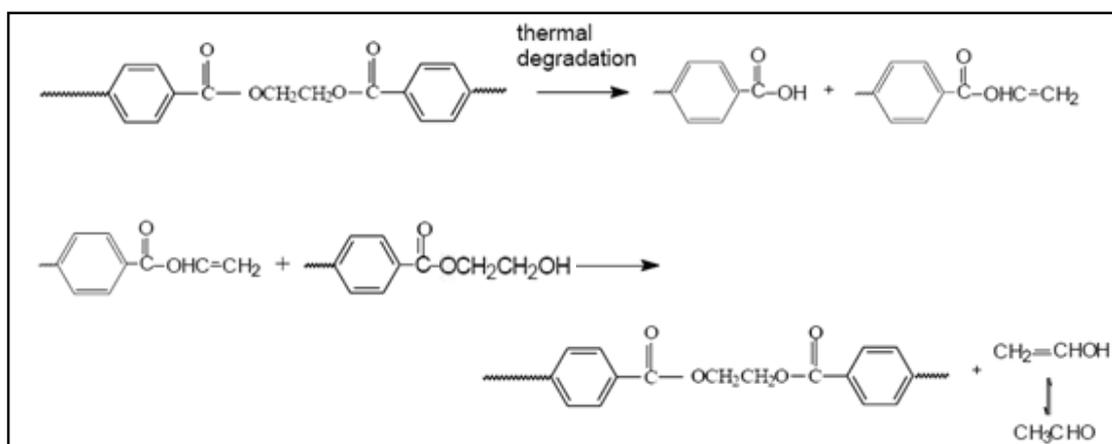


Figure 1-16 : Exemples de dégradation du PET en acétaldéhyde [KONKOL, L., 2004].

Le formaldéhyde est un autre composé volatil résultant aussi bien de la décomposition thermique que de la dégradation thermo-oxydative du PET [KOVARSKAYA, B.M. et al. 1968], [VILLAIN, F. et al., 1994]. Quelques études de migration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde depuis des bouteilles en PET et vers l'eau minérale sont référencées dans la bibliographie et seront détaillées dans la section 7 du présent chapitre.

- **Formation des oligomères cycliques**

Les oligomères sont produits par une réaction de cyclopolymérisation entre les ponts esters et les groupements hydroxyles au cours de la polycondensation du PET. Les principaux mécanismes réactionnels qui génèrent ce type de composés sont illustrés dans la figure 1-17.

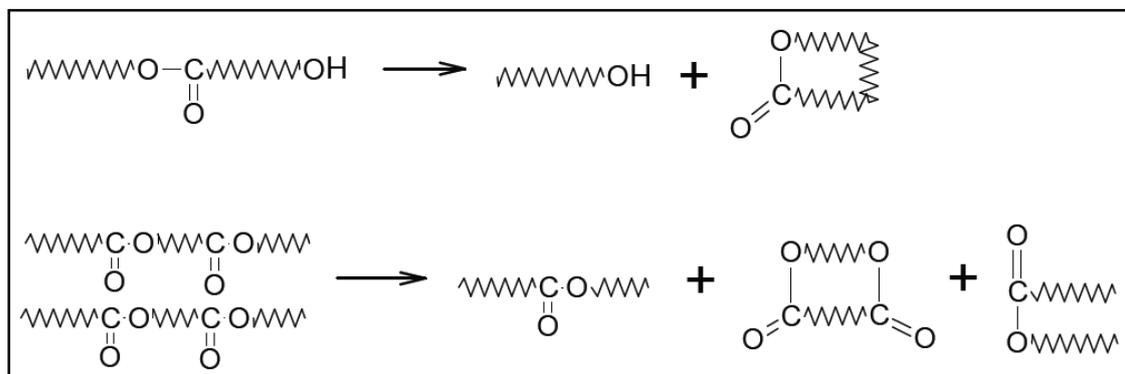


Figure 1-17 : Réactions de cyclopolymérisation conduisant à la formation des oligomères [NAÏT-ALI, K.L., 2008].

La formation de ces oligomères a une influence directe sur la cristallisation du polymère. C'est pour cette raison qu'il est important de minimiser ces réactions, notamment par l'ajout du chlorure du benzoyle [YOO, D.I. et al., 1985]. La présence de ces oligomères dans le PET comme possibles molécules diffusantes a été étudiée par plusieurs auteurs [ASHBY, R., 1988], [MUTSUGA, M. et al., 2005].

Pour assurer la sécurité des eaux embouteillées, le récent règlement européen N° [10/2011] a établi la liste des composés autorisés pour une utilisation dans la formulation des matières en plastique et a établi également des restrictions sur les limites de migrations spécifiques (LMS) pour chaque composé dans cette liste. Également des règlements internationaux comme l'Agence de Protection Environnementale des Etats Unis (US-EPA) et l'Organisation mondiale de la Santé (OMS) fixent des limites de concentrations maximales (LMA) pour les migrants potentiels admis dans l'eau potable.

5 CADRE RÉGLEMENTAIRE EUROPÉEN SUR LES MATÉRIAUX À ENTRER EN CONTACT AVEC LES DENRÉES ALIMENTAIRES

Parmi les phénomènes de transferts entre l'aliment et l'emballage qui ont été décrits, la migration est sélectionnée comme le phénomène susceptible de présenter un danger pour la santé humaine. Ainsi la réglementation des emballages s'intéresse en priorité à ce phénomène en imposant que l'emballage ne cède pas aux aliments des constituants, en quantité susceptible de présenter un danger à la santé humaine, et d'entraîner une modification inacceptable à la composition ou aux caractères organoleptiques de ces denrées : C'est le principe d'inertie des emballages qui a été défini dans la directive cadre [89/109/CEE]. Cette directive concerne tous les matériaux susceptibles d'entrer en contact avec des aliments (céramiques, verres, bois, papier...), qu'ils soient réglementés spécifiquement ou non.

Etant donné l'importance et la diversité des emballages et contenants plastiques dans le domaine alimentaire, une directive spécifique a été adoptée : [90/128/CEE]. Cette directive a été abrogée par la directive [2002/72/CEE]. Cette dernière établissait les dispositions qui doivent s'appliquer à ces types de matériaux. Enfin cette directive est complétée par la directive 97/48/CEE sur le contrôle de la migration et sur les simulants. Depuis le 17 octobre 2004, l'aptitude des matériaux à entrer en contact avec les aliments est régie par le règlement CE N°[1935/2004].

Ces directives établissent :

- Des listes de substances autorisées «listes positives» pour la fabrication
- Des critères de pureté
- Des conditions particulières d'emploi des substances ou du matériau fini
- Des limites de migration spécifiques à certains composés
- Des limites de migration globale
- Des contrôles de conformité (essais de migration et liste des simulants)
- Des spécifications quant aux moyens d'analyse
- Des dispositions sur la traçabilité
- Des dispositions particulières sur l'étiquetage.

Le but est d'évaluer la conformité du matériau vis-à-vis du contact avec les denrées alimentaires et c'est à la charge de l'industriel de démontrer la conformité.

Les substances qui ne sont pas sur la liste positive sont soit interdites, soit n'ont pas été évaluées du fait du manque de données toxicologiques.

Il est possible d'inclure de nouveaux constituants dans les listes positives. Pour obtenir cette autorisation, il est nécessaire de fournir les principales dispositions fixées par les instances scientifiques agréées tels que les données physico-chimiques ainsi que les données toxicologiques dans l'usage prévu permettant d'évaluer les risques pour la santé humaine.

Ces directives ont ensuite été abrogées par le règlement (EU) N°[10/2011] publié au Journal Officiel de la Commission Européenne le 14 janvier 2011. Cette nouvelle législation implique un élargissement au niveau du champ d'application et de la liste des constituants autorisés, ainsi qu'une modification des dispositions générales pour les contrôles de conformité (essais de migration et liste de simulants).

5.1 Définitions des limites de migration

Quatre limites sont définies dans les textes réglementaires Européens [10/2011] :

- **Limite de migration globale (LMG)**

La migration globale est le premier critère pour évaluer l'inertie de l'emballage alimentaire. elle concerne l'ensemble des migrants cédés par le matériau. Elle est fixée à 60

mg.kg⁻¹ d'aliment ou 10 mg.dm⁻² de matériau en contact avec l'aliment pour des contenants de taille moyenne. Cette limite est indépendante de la toxicité du migrant. Les emballages qui présentent une LMG supérieure à cette valeur ne sont pas aptes au contact alimentaire.

- **Limite de migration spécifique (LMS)**

Cette limite de migration fixe la quantité acceptable d'une substance donnée (migrant) dans l'aliment. Elle concerne les migrants de façon individuelle, et est basée sur des critères toxicologiques. Elle est fixée à partir de la Dose Journalière Tolérable (DJT en mg.kg⁻¹ de masse corporelle), en admettant qu'un individu moyen de 60 kg ingère quotidiennement 1 kg d'aliment emballé en contact avec un matériau de 6 dm² de surface, soit :

$$LMS = \frac{DJT * 60}{6} = DJT * 10 \text{ mg.dm}^{-2} \text{ de matériau.}$$

Une substance qui aurait une LMS supérieure à la limite de migration globale (60 mg.kg⁻¹) ne se voit pas attribuer de limite de migration spécifique, puisque la condition de migration globale qui doit être inférieure à 60 mg.kg⁻¹ est alors considérée comme plus sévère.

Ce scénario maximise généralement très fortement l'exposition pondérale des adultes. Seule l'eau est consommée dans des quantités supérieures où les fortes consommations constituent des facteurs de risque supplémentaires.

- **Concentration maximale dans le matériau d'emballage (OM)**

C'est la quantité maximale autorisée d'une substance ou sa dose maximale d'emploi dans le matériau polymère pour lequel on ne tolère aucune migration détectable dans l'aliment. Cette restriction est employée pour des substances avec des doses tolérables très basses. C'est le résultat d'une combinaison entre des impératifs sanitaires, des critères toxicologiques et des limites analytiques.

- **Concentration maximale par unité d'emballage (OMA)**

Cette concentration est fixée pour des substances dont la migration est très faible (< 50 µg.kg⁻¹ d'aliment) ou lorsque la migration est inférieure au seuil de toxicité. C'est le cas des substances employées en très faibles quantités, dont la migration est faible et lorsque la migration globale reste acceptable.

5.2 Evaluation de la migration

La directive [82/711/CEE], modifiée par les directives [85/572/CEE] puis [97/48/CEE], et récemment par le règlement [10/2011] précisent les conditions dans lesquelles les tests de migration doivent être effectués. Pour cela, des liquides simulants représentant les principales catégories d'aliments sont définis et les conditions des tests en termes de temps de contact et de températures sont normalisées. Ainsi ces directives établissent les conditions d'essais standards qui doivent reproduire les conditions de contact réelles avec les aliments.

5.2.1 *Les tests de migration*

Le contrôle du respect des limites de migration est effectué dans les conditions de contact les plus sévères prévisibles dans la pratique et c'est dans cette perspective que les barèmes de durée et de température d'essais sont choisis. D'autre part les liquides simulateurs sont des milieux d'essais pour analyser des migrants à travers les matériaux d'emballage et qui permettent de remplacer des denrées alimentaires de composition assez complexes et dans lesquelles les tests sont très difficiles et compliqués à mettre en œuvre.

- *Les milieux simulateurs*

Afin d'effectuer les tests réglementaires pour évaluer la conformité d'un emballage, il faut choisir un simulant qui est un milieu d'essai imitant une denrée alimentaire et qui par son comportement reproduit la migration à partir du matériau. Le choix du simulant est fait en prenant en considération la composition chimique et les propriétés physiques de l'aliment. Le tableau 1-4 représente les simulants des denrées alimentaires recommandés par la réglementation européenne [10/2011].

Tableau 1-4 : Les types d'aliments et leurs simulateurs pour les tests de migration [10/2011].

Type d'aliment	Simulateur d'aliment	Nom du simulateur
Aliments aqueux de pH>4.5	Ethanol à 10 % (v/v)	Simulant A
Aliments acide de pH<4.5	Acide acétique à 3% (m/v)	Simulant B
Aliments alcoolisés (teneur en alcool < 20%)	Ethanol à 20 % (v/v)	Simulant C
Aliments alcoolisés (teneur en alcool > 20%)	Ethanol à 50 % (v/v)	Simulant D1
Aliments gras	Huile végétale	Simulant D2
Aliments secs	Oxyde de poly (2,6- diphényl-p-hénylène), nom commercial : Tenax	Simulant E

- **Les conditions de contacts**

Pour des temps de stockage supérieurs à 30 jours, un test de séjour pour 10 jours à 40°C couvre les temps de stockage dans des conditions réfrigérées et congelées. Par contre un test de séjour pour 10 jours à 50°C couvre les temps de stockage dans des conditions réfrigérées et congelées, et pour des durées de stockage allant jusqu'à 6 mois à température ambiante. Enfin un test de séjour pour 10 jours à 60°C couvre le stockage à long terme de plus de 6 mois à température ambiante et au-dessous.

Les conditions les plus couramment utilisées sont celles d'un aliment conservé dans un emballage à température ambiante et consommé après plusieurs mois de stockage. Par exemple, pour de l'eau conservée à température ambiante, la migration d'un contaminant est évaluée à 60°C sur une durée de 10 jours dans le simulateur A selon la réglementation européenne [10/2011] et à 40°C sur une durée de 10 jours dans le simulateur A (eau distillée) selon la directive [82/711/CEE] et [97/48/CEE]. Si l'évolution de la migration est linéaire (cas le plus fréquent : diffusion fickienne) en fonction de la racine carrée du temps pour le test sur 10 jours, la migration obtenue au bout de 10 jours peut être extrapolée à un an (multiplication par un rapport 6), valeur qui sera directement comparée à la limite de migration spécifique (LMS) (cf. équation 1-3) [PENNARUN, P.Y., 2001].

$$\frac{\text{Migration 360 jours}}{\text{Migration 10 jours}} = \sqrt{\frac{360}{10}} = 6 \tag{1-3}$$

6 BILAN SUR LES COMPOSÉS IDENTIFIÉS DANS LES BOUTEILLES EN PET

Des auteurs tels que [MUTSUGA, M. et al., 2005] ont rapporté des niveaux d'oligomères dans des bouteilles en PET provenant du Japon (de 5000 à 8700 mg.kg⁻¹), de l'Europe (de 4900 à 8200 mg.kg⁻¹) et de l'Amérique du Nord (de 5600 à 8000 mg.kg⁻¹).

D'autre part le PET contient généralement des niveaux d'antimoine (Sb) dans la gamme de 170 à 300 mg.kg⁻¹ [WESTERHOFF, P. et al., 2008], [KERESZTES, S. et al., 2009], [WELLE, F. et FRANZ, R., 2011]. Cependant, seule une petite quantité du Sb contenu dans le PET est libérée dans l'eau [KERESZTES, S. et al., 2009], [WELLE, F. et FRANZ, R., 2011]. D'autres métaux tels que le cobalt (Co 27 mg.kg⁻¹), le chrome (Cr 0,11 mg.kg⁻¹), le fer (Fe 1,3 mg.kg⁻¹), et le manganèse (Mn 0,34 mg.kg⁻¹), ont été trouvés dans des bouteilles en PET [WESTERHOFF, P. et al., 2008]. Leurs niveaux relativement faibles observés dans le polymère, par rapport à l'antimoine, explique pourquoi si peu d'études ont été faites sur la migration de ces métaux dans l'eau embouteillée.

D'autres auteurs [BALAFAS, D. et al., 1999] ont trouvé du dibutylphtalate (DBP), diéthylhexylphtalate (DEHP), dioctylphtalate (DOP), phtalates total et du diéthylhexyladipate (DEHA) avec 30, 103, 5, 138 et 5 mg.kg⁻¹ respectivement dans les bouteilles en PET fabriquées pour emballer l'eau potable en Australie.

Les quantités de formaldéhyde et d'acétaldéhyde dans les bouteilles en PET dépendent de la qualité chimique de la matière première, du poids moléculaire du polymère et de la technologie de fabrication utilisée pour la production des granulés puis des préformes et enfin pour la production des bouteilles avec une attention particulière à la température adoptée pour le soufflage. Certains auteurs [MUTSUGA, M. et al., 2005] ont trouvé des niveaux d'acétaldéhyde dans des bouteilles en PET provenant du Japon (de 8,4 à 25,7 mg.kg⁻¹), de l'Europe (de 5,0 à 13,1 mg.kg⁻¹) et de l'Amérique du Nord (de 9,1 à 18,7 mg.kg⁻¹). De même des traces de formaldéhyde ont également été trouvées dans le PET provenant des mêmes pays cités précédemment, allant de 0,6 à 3,0 mg.kg⁻¹ (Japon), de valeur inférieure à 0,5 mg.kg⁻¹ jusqu'à 1,6 mg.kg⁻¹ (Europe), et de valeur inférieure à 0,5 mg.kg⁻¹ jusqu'à 1,2 mg.kg⁻¹

(Amérique du Nord). Ainsi les plus hauts niveaux de formaldéhyde (FA) et d'acétaldéhyde (AA) sont celles trouvées dans des bouteilles Japonaise et ceci peut être attribué à la différence dans la formulation et dans la production de la bouteille, surtout en terme de température plus élevée du moulage, de parois plus épaisse de la bouteille et à cause de l'utilisation des agents stabilisants dans les bouteilles européennes ce qui minimise la formation du FA et de l'AA. Enfin des auteurs tels que [LINSSEN, J. et al., 1995] ont trouvé des niveaux d'acétaldéhyde dans des bouteilles en PET destinées à emballer des eaux minérales et des eaux minérales gazeuses entre 1,7 et 3,8 mg.kg⁻¹.

7 BILAN SUR LES COMPOSÉS IDENTIFIÉS DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES EN PET ET RÉSULTANTS DE LA MIGRATION

Il n'existe pas d'études récentes sur la diffusion des monomères et des oligomères dans les eaux embouteillées en PET, malgré que de nombreux tests de migration de ces composés à partir du PET et dans l'eau distillée sont réalisés chaque année dans le monde entier et ceci dans le cadre du contrôle pour le respect nécessaire des normes imposées. En effet la migration des monomères tels que l'éthylène glycol, l'acide téréphtalique et le diméthyle téréphtalate à partir du PET et dans l'eau distillée est si faible que les résultats ne sont jamais publiés, vu le manque d'intérêt pratique [BACH, C. et al., 2012].

D'autre part des espèces inorganiques peuvent être présentes sous forme de résidus de catalyseurs ou additifs utilisés pour produire le PET. Le trioxyde d'antimoine (Sb₂O₃) est le catalyseur le plus important dans la synthèse de ce polyester. L'antimoine est considéré comme le plus important composé inorganique qui peut migrer de la bouteille en PET vers les boissons.

Le règlement N° [10/2011] fixe une LMS pour l'antimoine de 0,04 mg.kg⁻¹ et l'EPA fixe une LMA dans l'eau potable de 6 µg.L⁻¹ [US-EPA, 2009]. Récemment, certains auteurs [WELLE, F. et FRANZ, R., 2011] ont déclaré que les pires cas d'exposition à l'antimoine due à la migration n'ont jamais atteint la LMS prescrite dans le règlement européen sur les emballages. Les données d'un grand nombre d'études sur la migration d'antimoine dans l'eau embouteillée en PET, rassemblées dans l'annexe 1, montrent qu'il n'y a jamais eu de dépassement de la LMS.

Des auteurs tels que [WESTERHOFF, P. et al., 2008] et [KERESZTES, S. et al., 2009] ont démontré l'effet significatif de la température du stockage sur la migration de Sb. Par exemple, après 7 jours à 80°C, la concentration d'antimoine atteint 14,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ [WESTERHOFF, P. et al., 2008], soit plus du double de la LMA dans l'eau potable fixée par l'EPA. La migration du Sb à partir du PET dans l'eau augmente rapidement au cours de la première période du stockage, par la suite elle se ralentit jusqu'à atteindre une concentration limite [KERESZTES, S. et al., 2009]. Ces derniers auteurs ont démontré que la migration du Sb dans l'eau minérale gazeuse est plus élevée que dans l'eau minérale naturelle, avec des conditions de stockage identiques, en raison du faible pH dans l'eau gazeuse. En outre la surface de contact a également un effet sur la migration du Sb à partir du PET vers l'eau. Certains auteurs [KERESZTES, S. et al., 2009] et [WELLE, F. et FRANZ, R., 2011] ont démontré que la migration du Sb dans les bouteilles de 0,5 L est plus élevée que dans les bouteilles de 2 L puisque le rapport de surface de contact sur le volume d'eau est plus élevé dans les bouteilles de 0,5 L. En revanche, la congélation de l'eau dans la bouteille en PET n'a pas modifié la concentration d'antimoine par rapport à des échantillons témoins. En outre l'exposition des bouteilles aux radiations solaires n'a qu'un faible effet sur la migration de l'antimoine. [WESTERHOFF, P. et al., 2008] et [KERESZTES, S. et al., 2009].

L'addition des plastifiants (phtalates et adipates) sur les emballages en plastique est très répandue pour améliorer la flexibilité, la maniabilité et la durabilité des polymères, en particulier dans le polychlorure de vinyle (PVC) [FSA, 2007], [CAO, X.L., 2010], [FIERENS, T. et al., 2012]. En outre, les phtalates dans les matériaux pour contact alimentaire sont soumis à une réglementation stricte et ne semblent pas être utilisés pour la fabrication des bouteilles en PET. Cependant, comme on a déjà vu dans la section 4.2.2 ils ont été trouvés dans le PET et dans les eaux embouteillées en PET.

Nous avons examiné les études qui rapportent les concentrations des phtalates et du DEHA détectées dans les eaux embouteillées en PET. Les résultats de ces études sont rassemblés dans l'annexe 2. Il est important de noter que dans toutes les études examinées, les phtalates et le DEHA n'ont pas dépassé les valeurs de la LMS, fixées par le règlement N° [10/2011], et qui sont respectivement de 0,3 mg.kg^{-1} , 30 mg.kg^{-1} , 1,5 mg.kg^{-1} et 18 mg.kg^{-1} pour le DBP, le benzylbutylphtalate (BBP), le DEHP et le DEHA.

Certains auteurs [BISCARDI, D. et al., 2003] ont montré la présence de DEHP dans l'eau minérale après 9 mois de stockage dans des bouteilles en PET. Dans l'étude conduite par d'autres chercheurs [LEIVADARA, S.V. et al., 2008], le DEHP n'a été détecté que dans les eaux embouteillées et les plus fortes concentrations sont obtenues lors du stockage dans les conditions recommandées, à la température de 24°C. En outre, le DEHP a été détecté dans un échantillon d'eau gazeuse à la concentration de 6,8 µg.L⁻¹, valeur qui dépasse la LMA dans l'eau potable fixée par l'EPA (6 µg.L⁻¹) [US-EPA, 2009], mais pas celle de l'OMS (8 µg.L⁻¹) [OMS, 2006].

En comparant les résultats de l'analyse des eaux embouteillées avant et après stockage, des auteurs tels que [CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003] ont conclu que les mauvaises conditions de stockage (10 semaines à l'extérieur à des températures allant jusqu'à 30°C) augmentent les concentrations de diéthylphtalate (DEP), DBP, BBP et DEHP dans les eaux embouteillées. D'autres auteurs [MONTUORI, P. et al., 2008] ont constaté que les concentrations des phtalates (PhA, DMP, DEP, DiBP, DBP, DEHP) dans les échantillons embouteillés en PET, analysés directement après leur achat, étaient 20 fois plus élevés que dans ceux embouteillés en verre. Cependant, aucune corrélation n'a été trouvée entre les propriétés physico-chimiques de l'eau et la migration des phtalates. De même, aucune corrélation n'a été trouvée entre le volume de la bouteille et la teneur en phtalates. Néanmoins, le niveau des phtalates détecté dans les eaux minérales était légèrement supérieur à celui dans l'eau gazeuse.

L'auteur Cao, X.L. [CAO, X.L., 2008] a conclu qu'il n'y a pas beaucoup de différence dans les concentrations des phtalates entre les eaux embouteillées en polycarbonate (PC), en PET et en verre, ou entre les échantillons d'eau gazeuses et non gazeuses. Il a signalé que l'origine des phtalates pourrait être due à la migration, mais il est plus probable que la source principale des phtalates présents dans ces échantillons d'eau provenait de la contamination de l'environnement.

L'effet de l'exposition aux rayonnements solaires sur la migration des phtalates a été également étudié. Certains auteurs [AMIRIDOU, D. et VOUTSA, D., 2011] ont conclu que l'exposition des bouteilles d'eau en plein air pendant 15 et 30 jours à une température maximale de 40°C n'a pas entraîné d'importantes modifications des concentrations des phtalates examinés. De même la comparaison de la moyenne des concentrations de DEHP et

de DEHA dans l'eau exposée sous différentes conditions révèle une faible différence des valeurs obtenues dans l'étude de [SCHMID, P. et al., 2008].

Des auteurs tels que [AL-MUDHAF, H.F. et al., 2009] n'ont pas trouvé des phtalates (DMP, DEP, DBP, DEHP) ni d'adipate (DEHA) dans les eaux analysées embouteillées en PET, sachant que les limites de détection (LD) étaient de 0,01 à 0,10 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour ces composés. En outre, d'autres auteurs [CERETTI, E. et al., 2010] n'ont pas détecté des traces de phtalates (DBP, DEHP) dans l'eau après incubation à 40°C pendant 10 jours, sachant que la limite de quantification (LQ) était de 0,125 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DEHP et de 0,25 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DBP.

Concernant les stabilisants, il se trouve que leur potentiel de migration n'est pas remarquable en raison de leur insolubilité dans l'eau [BACH, C. et al., 2012].

D'autre part la présence du FA et d'AA dans les emballages en PET est due d'abord aux réactions d'oxydation et d'hydrolyse qui peuvent se produire lors de la polymérisation du PET. De même, la transformation de ce polymère en granule, puis en préforme et ensuite en bouteille, provoque des réactions de dégradation amplifiées par l'action de la température, de l'oxygène de l'air et de l'humidité [HOLLAND, B.J. et HAY, J.N., 2002], [DZIECIOL, M. et TRZESZCZYNSKI, J., 1998, 2000], [VILLAIN, F. et al., 1994]. L'AA est principalement formé lors de la production de la bouteille et sa quantité augmente rapidement avec la température ou le temps de séjour du polymère dans les machines à l'état fondu [DABROWSKA, A. et al., 2003]. Par exemple, l'augmentation de l'AA par un facteur 8 a été observée après un séjour d'une minute à 280°C. Ainsi, toute rupture ou retard de temps pendant la phase d'injection pour produire la préforme ou pendant l'étape de moulage par soufflage pour la fabrication de la bouteille peut provoquer une augmentation de la quantité de l'AA dans la bouteille obtenue en PET.

La migration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans l'eau embouteillée a été largement étudiée. Cependant, seules quelques articles ont été consacrés à l'étude de la présence d'autres composés carbonylés (propanal, nonanal, acétone, etc) dans les eaux embouteillées en PET. Les résultats de ces études sont rassemblés dans l'annexe 3.

Le règlement N° [10/2011] précise pour le FA et l'AA des LMS respectivement de 15 mg.kg⁻¹ et 6 mg.kg⁻¹. Il est important de noter que dans toutes les études examinées dans le tableau 1-7, la concentration en FA n'a pas dépassé la LMS ni la LMA qui est fixée par l'EPA à 900 µg.L⁻¹ dans l'eau potable [US-EPA, 2009], tandis que la concentration de l'AA a dépassé de loin la LMS après 6 mois de stockage à 5°C et à 40°C dans l'étude de [OZLEM, K.E., 2008]. Les concentrations en AA trouvées dans l'eau minérale par certains auteurs [MUTSUGA, M. et al., 2006], [NAWROCKI, J. et al., 2002], [REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012] sont supérieures au seuil d'odeur et de goût dans les eaux qui est située entre 20 et 40 µg.L⁻¹. Cette concentration est supposée être influencée par la carbonatation de l'eau [NIJSSEN, B. et al. 1996]. Les concentrations des aldéhydes ne sont donc pas négligeables dans ces études et peuvent modifier les propriétés organoleptiques de l'eau.

Les auteurs admettent que la migration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde est affectée par la concentration des aldéhydes dans le matériau polymère, la température et le temps de stockage, l'exposition au soleil et la concentration du dioxyde de carbone dans l'eau [NAWROCKI, J. et al., 2002], [MUTSUGA, M. et al., 2006], [NIJSSEN, B. et al. 1996], [ASHBY, R., 1988], [WEGELIN, M. et al., 2001], [DABROWSKA, A. et al., 2003], [LINSSEN, J. et al., 1995], [OZLEM, K.E., 2008], [REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]. Cependant, certains auteurs [DABROWSKA, A. et al., 2003] suggèrent que c'est la pression exercée sur les parois des bouteilles par le dioxyde de carbone qui favorise la migration des aldéhydes et non pas le CO₂ lui-même ou la faible valeur du pH.

En effet d'autres auteurs [NAWROCKI, J. et al., 2002] montrent l'augmentation significative de la concentration de l'AA dans l'eau gazeuse. Cet effet a été précédemment constatée par [NIJSSEN, B. et al. 1996] et [LINSSEN, J. et al., 1995] et récemment par [REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]. En plus, d'autres auteurs [MUTSUGA, M. et al., 2006] ont conclu que les taux de migration du FA et de l'AA dépendent du taux de ces composés dans le matériau et de la durée du stockage.

Des auteurs tels que [DABROWSKA, A. et al., 2003] ont mis en évidence la présence du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde, du propanal, du nonanal, et du glyoxal, dans l'eau ozonée utilisée pour désinfecter les bouteilles.

Certains auteurs [NAWROCKI, J. et al., 2002] ont indiqué que l'acétaldéhyde et l'acétone sont les composés les plus importants dans l'eau embouteillée. En outre, d'autres

auteurs [DABROWSKA, A. et al., 2003] ont montré que les bouchons en polypropylène ont été impliqués comme source de composés carbonylés, et en particulier l'acétone, dans l'eau embouteillée, mais avec un effet moins important que l'emballage en PET. Autres chercheurs [REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012] ont montré en utilisant différents bouchons en polypropylène, qu'ils n'ont pas un effet significatif sur la migration du FA et de l'AA dans l'eau minérale gazeuse et non gazeuse.

Des auteurs tels que [NAWROCKI, J. et al., 2002] ont observé une augmentation du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone dans les eaux gazeuses embouteillées, exposées à la lumière solaire pendant 4 jours à 30°C. En revanche, d'autres auteurs [WEGELIN, M. et al., 2001] ont observé la même concentration du formaldéhyde dans les eaux minérales embouteillées non exposées à la lumière solaire que dans les échantillons exposés pendant 126 jours à la lumière solaire. D'autres auteurs [NIJSSEN, B. et al. 1996], [MUTSUGA, M. et al., 2006], et [NAWROCKI, J. et al., 2002] ont observé que les concentrations du FA et de l'AA dans l'eau minérale et dans l'eau gazeuse disparaissent avec le temps. Certains auteurs [NIJSSEN, B. et al. 1996] ont expliqué ceci par la présence de l'oxygène dans l'eau minérale qui oxyde l'acétaldéhyde en acide acétique. Autres auteurs [MUTSUGA, M. et al., 2006] ont démontré la présence des bactéries hétérotrophes dans l'eau et ces bactéries peuvent décomposer le FA et l'AA. Pour l'eau gazeuse, des auteurs tels que [NAWROCKI, J. et al., 2002] ont lié la diminution progressive de FA et de l'AA à la perte du CO₂ dissous parce que les bouteilles ne sont pas suffisamment étanches aux gaz après stockage à long terme (8-9 mois).

Certains auteurs [NAWROCKI, J. et al., 2002] ont conclu qu'il n'y a pas de corrélation entre le niveau du carbone organique total (TOC « Total Organic Carbon ») et la concentration des aldéhydes dans les eaux minérales embouteillées.

Autres auteurs [CERETTI, E. et al., 2010] n'ont pas détecté de l'AA dans l'eau même après incubation à 40°C pendant 10 jours sachant que la LQ était de 2 µg.L⁻¹.

Autres chercheurs [TSAI, C.F. et al., 2003] ont analysé le FA dans 63 marques d'eau embouteillée. Toutes les concentrations détectées sont inférieures à 129 µg.L⁻¹, bien en dessous de la LMA fixée par l'EPA [US-EPA, 2009].

Concernant les composés organiques volatils (COV), certains auteurs [PAGE, B.D. et al., 1993] ont détecté le benzène, dans un seul échantillon parmi 182 bouteilles d'eau achetées du marché Canadien, à 2 µg.L⁻¹ valeur inférieure à la LMA admise dans l'eau potable fixée par l'EPA (5 µg.L⁻¹) et l'OMS (10 µg.L⁻¹) et ont détecté le toluène dans 20 échantillons à une concentration allant de 0,5 à 63 µg.L⁻¹ avec une moyenne de 6,9 µg.L⁻¹.

D'autres auteurs [AL-MUDHAF, H.F. et al., 2009] ont étudié les composés organiques volatils (COV) dans 113 bouteilles d'eau provenant de 16 pays différents. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 1-5.

Tableau 1-5 : Les COV trouvés dans les bouteilles d'eau par [AL-MUDHAF, H.F. et al., 2009] et résultant d'une probable migration.

Nom du composé	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	concentration trouvée (µg.L ⁻¹)	LMA (µg.L ⁻¹)	
			EPA, 2009	OMS, 2006
Toluène	0,25 ± 0,22	0,1 – 1,18	1000	700
Ethylbenzène	1,53 ± 1,56	0,1 – 5,17	700	300
Total xylène	0,48 ± 0,23	0,20 – 0,77	10000	500
Naphthalène	0,25 ± 0,22	0,1 – 0,75	N.C	N.C
Styrène	24,11 ± 14,95	0,5 – 46,40	100	20
Dichlorobenzène	0,1	0,1	N.C	N.C

N.C : Non Communiquée

À partir de cette synthèse bibliographique des différentes études scientifiques traitant la migration des substances dans l'eau embouteillée en PET, nous pouvons tirer les conclusions suivantes:

- Pour les mêmes molécules étudiées, les données sont difficilement comparables entre elles et les conclusions sont parfois contradictoires en raison :
 - Des conditions et des facteurs d'influence (temps de contact, température, exposition solaire).
 - De la diversité des marques de bouteilles en PET (manque d'information sur la qualité de la matière première, sur les procédés de fabrication de l'emballage et sur le processus d'embouteillage de l'eau).

- Des caractéristiques chimiques différentes de l'eau embouteillée testée (pH, carbonatation, minéralisation, etc.)
- Des méthodes d'analyse de l'eau avec des performances analytiques plus ou moins sensibles selon les techniques de préparation et d'analyses de l'échantillon mises en œuvre.

8 INTERÊT ET OBJECTIF DE LA THÈSE

Ainsi que précédemment décrit, l'étude des phénomènes de migration dans les eaux embouteillées en PET a généré une littérature scientifique dense au cours de ces dernières années. Malgré ceci, la comparaison des données apportées par ces études s'avère difficile ou même impossible en raison des conditions d'évaluation spécifique à chaque étude. De plus, les conclusions de certains travaux sont parfois contradictoires. La présence de certaines molécules n'est pas systématiquement confirmée. Les facteurs influençant la migration (conditions extérieures) ne sont pas systématiquement connus et ne permettent pas d'expliquer de façon satisfaisante la présence et l'origine de certaines molécules dans l'eau.

En outre, au Liban, jusqu'à présent, l'absence de législations relatives à l'usage des matières en plastiques malgré leur utilisation croissante comme emballage alimentaire a conduit à des emballages non contrôlés au niveau de la production tant qu'au stockage, ce qui peut induire un risque sanitaire pour le consommateur et pour la population. Ainsi il s'avère nécessaire d'acquérir des données expérimentales sur la qualité des eaux minérales embouteillées dans du PET fabriqué au Liban, afin de vérifier la conformité des teneurs des migrants potentiels par rapport aux limites maximales admises fixées par les réglementations internationales, Agence de Protection Environnementale (EPA) et Organisation mondiale de la Santé (OMS).

Le sujet plus particulièrement développé dans ce projet portera sur l'étude de l'éventuelle contamination provoquée par des emballages en polyéthylène téréphtalate (PET) et utilisés à emballer des eaux minérales commercialisées au Liban.

Pour cela, l'analyse de certains migrants potentiels a été initiée tels que des composés organiques volatils : benzène, toluène, ethylbenzène, total xylène, styrène, formaldéhyde (FA), acétaldéhyde (AA) et benzaldéhyde (BA) et des semi-volatils : diméthylphtalate (DMP), diéthylphtalate (DEP), di-isobutylphtalate (DIBP), dibutylphtalate (DBP), benzylbutylphtalate

(BBP), diéthylhexyladipate (DEHA), diéthylhexylphtalate (DEHP), et dioctylphtalate (DOP)) afin de vérifier la conformité de leur teneur par rapport aux limites maximales admises (LMA).

Le travail présenté dans cette thèse comprendra donc :

- La mise au point et la validation de méthodes analytiques efficaces, sensibles, fiables, robustes et faciles pour analyser les contaminants potentiels les plus dangereux issus de l'emballage Polyéthylène Téréphtalate (PET) et migrant vers l'eau tels que ceux qui sont cités ci-dessus. Il sera nécessaire de disposer de méthodes analytiques pour lesquelles la limite de quantification (LQ) est inférieure à la LMA fixée par l'EPA et l'OMS pour les contaminants étudiés.
- L'application des méthodes validées sur les eaux embouteillées commercialisées sur le marché libanais et la comparaison des niveaux de concentrations obtenues avec les quantités maximales permises par la réglementation internationale.
- L'étude de la variation des niveaux de concentrations obtenus en fonction de l'exposition à la température, à la lumière et en fonction du temps.
- L'identification des composés organiques volatils présents dans les bouteilles en PET.
- La détermination de la répercussion des résultats obtenus sur la date d'expiration des produits commercialisés d'après l'équation 1-3.

L'originalité et la difficulté de cette étude résident dans le fait qu'elle est le premier projet centré sur l'étude des interactions emballages – aliments au Liban et qu'elle nécessite le recours à des techniques d'analyses très sensibles pour pouvoir quantifier les contaminants à l'état de trace dans les eaux embouteillées.

9 PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES CONTAMINANTS CIBLÉS DANS NOTRE ÉTUDE ET LEURS EFFETS SUR LA SANTÉ HUMAINE

Les contaminants chimiques de l'eau provenant des bouteilles en PET appartiennent à deux familles chimiques différentes : les composés organiques volatils tels que les aldéhydes et les BTEX avec le styrène et les semi-volatils tels que les phtalates et l'adipate.

- **Les composés organiques volatils**

Les COV passent facilement à l'état gazeux dans les conditions normales de pression et de température. Les COV regroupent ainsi tous les composés organiques dont le point d'ébullition, mesuré à la pression standard de 101,3 kPa, est inférieur ou égal à 250°C. En outre, un composé organique volatil est un composé ayant une pression de vapeur de 10 Pa ou plus à une température de 20°C ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières.

Les COV retenus dans notre étude sont les aldéhydes et les BTEX avec le styrène. Les aldéhydes sont des composés ayant une fonction carbonyle (-C=O), volatils et polaires avec de faibles valeurs du log k_{ow} ce qui explique leur forte solubilité dans l'eau (figure 1-18, annexe 4). Le formaldéhyde et l'acétaldéhyde sont fortement solubles dans l'eau, contrairement au benzaldéhyde.

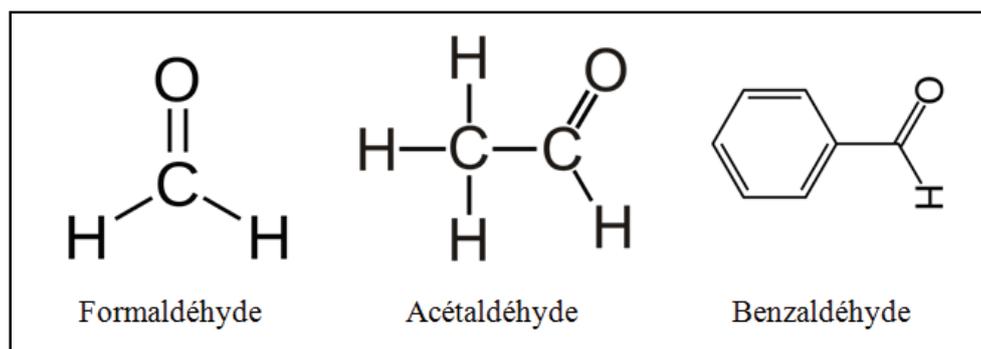


Figure 1-18 : Structures chimiques des aldéhydes étudiés.

Le formaldéhyde provoque le cancer de la cavité nasale, mais uniquement à des niveaux d'exposition très élevés. Il ne s'accumule pas. Il s'agit d'un métabolite intermédiaire normal et on le retrouve dans toutes les cellules. Il est très réactif et se fixe facilement aux protéines et aux acides nucléiques. L'acétaldéhyde est un irritant des voies respiratoires supérieures et des yeux. Les effets observés à la suite d'une exposition à des concentrations élevées d'acétaldéhyde comprennent la céphalée, la narcose, la baisse du rythme cardiaque et du rythme respiratoire, la paralysie et la mort. L'acétaldéhyde en présence d'alcool réagit avec les groupes aminés des nucléosides et ces derniers cèdent des acétals mixtes qui augmentent le risque du cancer du sein chez les femmes. D'autre part une exposition au benzaldéhyde peut causer des nausées, des maux de tête ou des vomissements ainsi qu'une irritation des yeux

alors que l'exposition à de fortes concentrations en benzaldéhyde peut entraîner une perte de connaissance [INERIS], [INRS].

Les BTEX et le styrène sont des composés chimiques contenant un noyau aromatique: six atomes de carbone formant un hexagone régulier et six électrons délocalisés tout autour du cycle. Ils sont des composés volatils du fait de leur pression de vapeur élevée (620 à 12875 Pa). Avec des valeurs de $\log K_{ow} > 2$, ce qui reflète leur caractère lipophile et ainsi ils sont quasiment insolubles dans l'eau (figure 1-19, annexe 4).

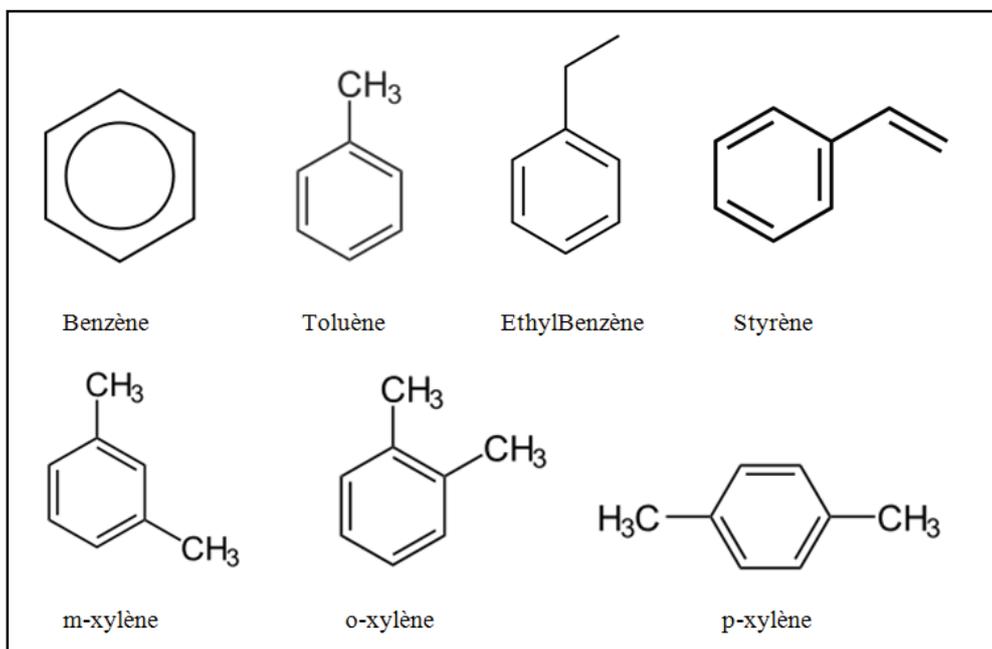


Figure 1-19 : Structures chimiques des aromatiques étudiés.

Les BTEX et le styrène provoquent des maladies neurologiques ainsi que le cancer et la leucémie. Les effets d'exposition à ces substances comprennent des effets néfastes sur les reins, le coeur, les poumons (asthme entre autres), le foie et le système nerveux. Le Centre international de recherche sur le cancer (CIRC) et L'American Conference of Gouvernemental Industrial Hygienist (ACGIH) ont signalé que le benzène est un cancérrogène confirmé chez l'humain et peut provoquer une anémie aplasique et la polyglobulie. Aucune accumulation du BTEX et du styrène ou de leurs métabolites n'est prévue. Ils sont éliminés par l'air expiré des poumons et sous forme de métabolites, dans l'urine [INERIS], [INRS].

- *Les semi-volatils (phtalates et adipate)*

Les phtalates sont composés d'un noyau benzénique et de deux groupements carboxylates placés en ortho et dont la taille de la chaîne alkyle est variable. Ils sont très peu volatils, avec des hautes valeurs de température d'ébullition. Ils sont quasiment insolubles dans l'eau, sauf le diméthylphtalate (DMP). Leur caractère lipophile est mis en relief par les valeurs élevées du $\log k_{ow}$ [INERIS], [INRS] (figure 1-20, annexe 4).

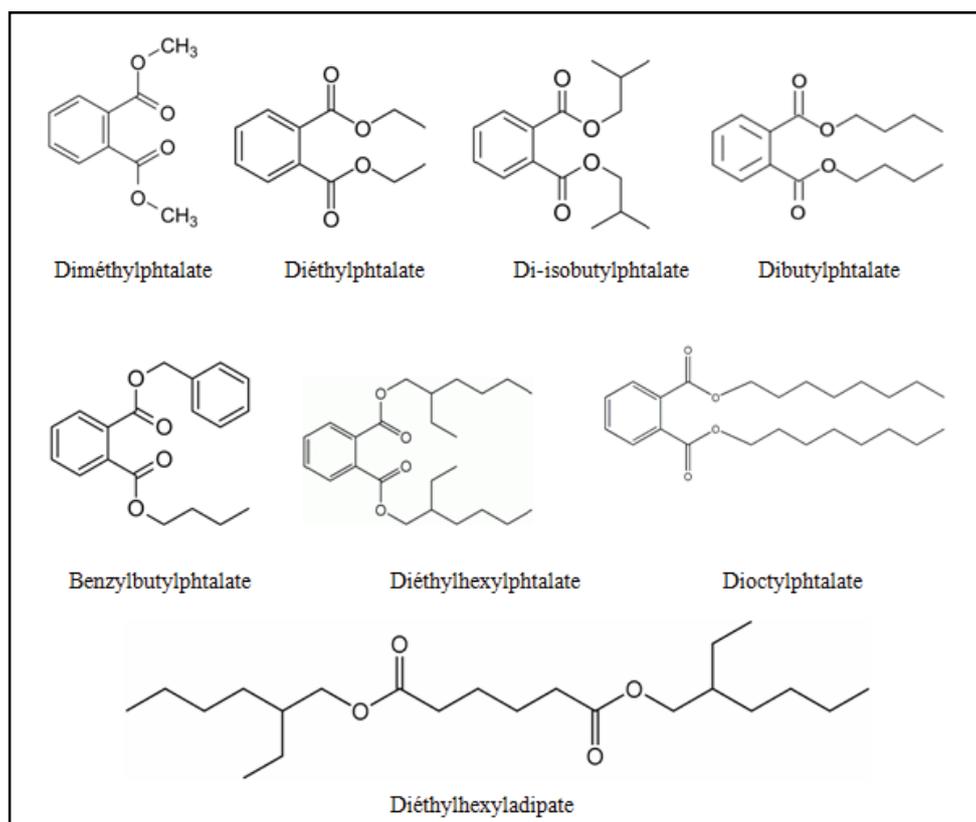


Figure 1-20 : Structures chimiques des phtalates et de l'adipate étudiés.

Les phtalates sont connus comme étant des perturbateurs endocriniens. On rapporte une forte probabilité des effets suivants chez l'humain, et ceci, même à faible dose : accouchements prématurés, anomalies génitales chez les nouveau-nés, puberté précoce chez les jeunes filles, problèmes de fertilité, altération du fonctionnement de la glande thyroïde, risques d'allergies, d'asthme, et cancers. L'excrétion intervient rapidement par voies urinaire et fécale [FIERENS, T. et al., 2012], [MONTUORI, P. et al., 2008].

Le fluorobenzène, utilisé comme étalon interne pour les aromatiques, possède une température d'ébullition très faible (85°C). Ses propriétés physico-chimiques sont semblables à celles des aromatiques. Le benzylbenzoate, utilisé comme étalon interne pour les phtalates, possède une température d'ébullition élevée (323°C), il est faiblement soluble dans l'eau (15,4 mg.L⁻¹). Sa valeur de Log k_{ow} (3,97) reflète son caractère lipophile (annexe 4).

CHAPITRE 2

Les méthodes d'analyses des contaminants ciblés dans notre étude.

Ce chapitre sera dédié à la présentation des méthodes d'analyses des contaminants dans le PET et dans l'eau minérale. Il débute par un bilan sur les méthodes d'analyses des contaminants ciblés dans le matériau PET et dans les aliments aqueux référencés dans la bibliographie. Par la suite, nous nous focaliserons sur les techniques d'extraction et sur les techniques instrumentales utilisées spécifiquement dans le cadre de ce travail. Dans ce cadre seront abordées les techniques de préparations suivante : i) l'extraction liquide – liquide (LLE), ii) l'extraction sur phase solide (SPE), iii) la micro extraction sur phase solide (SPME), iv) l'headspace statique (HS), v) HS – Trap.

1 BILAN DES MÉTHODES D'ANALYSES DES CONTAMINANTS DANS LE MATÉRIAU PET

Pour le matériau PET vierge, les études bibliographiques s'intéressent à connaître souvent la concentration de l'AA et du FA ainsi que celle des oligomères. Cependant, pour le PET recyclé les recherches ciblent davantage la présence et l'identité des SAI.

L'AA dans ce polymère est principalement analysé par HS et par HS-Trap-GC-FID [DABROWSKA, A. et al., 2003], [MAUER, A. et Welle, F., 2008], [LINSSEN, J. et al., 1995]. Les phtalates et les adipates dans le PET sont recherchés d'après [BALAFAS, D. et al., 1999] par extraction soxhlet avec un mélange de chloroforme – méthanol comme solvant d'extraction, et l'extrait sera analysé par GC-MS. Des auteurs tels que [MUTSUGA, M. et al., 2005] ont analysé les oligomères et les aldéhydes dans le PET par dissolution de petits morceaux de ce dernier dans une solution d'acide trifluoroacétique contenant du dinitrophenylhydrazine (DNPH).

Dans le PET recyclé, les composés volatils sont analysés par HS-GC-MS et les composés semi volatils par extraction solide-liquide avec le dichlorométhane suivie par analyse en GC-MS [NERÏN, C. et al., 2003]. Certains contaminants dans le PET recyclé ont été analysés par désorption thermique-GC-MS et par purge and trap-GC-FID et GC-MS [BAYER, F.L., 2002]. D'autres auteurs ont utilisé la concentration par Espace de tête dynamique-GC-FID et GC-MS pour déterminer les contaminants volatils dans les emballages en PET [FABRIS, S. et al., 2010]. De même, les COV dans le PET et dans le polyéthylène haute densité (HDPE) recyclés ont été dosés par HS-SPME-GC-MS avec une fibre en CAR/PDMS [DUTRA, C. et al., 2011].

L'annexe 5 récapitule ce que les différents auteurs cité ci-dessus ont pu trouver dans le PET recyclé et vierge.

2 BILAN DES MÉTHODES D'ANALYSES DES CONTAMINANTS CIBLÉS DANS LES ALIMENTS AQUEUX

L'identification des polluants issus de l'emballage et qui sont susceptibles de migrer vers l'aliment emballé, constitue un problème important et sérieux, exigeant la sélection des techniques analytiques les plus appropriées. Les contaminants recherchés dans ce travail, présentent des limites maximales permises très faibles ce qui exige pour leur analyse une étape de préconcentration, afin de rendre leur détection possible à des teneurs inférieures aux limites imposées.

Plusieurs études ont été faites dans le but de développer des méthodes analytiques rapides et fiables adaptées à la détection du plus grand nombre de contaminants potentiels, pour permettre des contrôles efficaces (annexe 6).

2.1 Méthodes d'analyse pour les aldéhydes

Plusieurs méthodes ont été mises au point afin d'analyser les aldéhydes, en particulier le FA, l'AA et le BA. En raison de leur volatilité, de leur forte polarité et de leur réactivité organique, il s'est avéré difficile d'analyser directement ces trois composés par chromatographie sans prétraitement approprié. Une dérivation avant la séparation chromatographique liquide ou gazeuse est généralement adoptée suivie de différentes méthodes de concentration telles que l'ELL, la SPE, la SPME, l'HS, l'HS-Trap et le « purge and Trap » (annexe 6).

L'analyse des aldéhydes peut donc se faire après dérivation avec le 2,4-dinitrophenylhydrazine (DNPH) et concentration par ELL avec le dichlorométhane par HPLC couplé soit à un détecteur UV-VIS, soit à un DAD, soit à un MS. L'analyse par HPLC-UV-VIS donne des LD allant de 5 à 23 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le FA et de 5 à 110 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'AA selon la concentration par ELL. La concentration peut se faire par SPE sur une phase inverse C₁₈ ou Oasis avec des LD allant de 0,006 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le propénal sur le LC/MS/MS à 44 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'acétaldéhyde sur l'HPLC-UV-VIS. Les taux de recouvrement obtenus sont compris entre 40 et 122% et les déviations standards relatives (RSD) sont comprises entre 0,2 et 30% [MUTSUGA, M. et al., 2006], [TSAL, C.F. et al., 2003], [BANOS, C.E. et SILVA, M.,

2009a], [REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012], [US-EPA Method 8315A, 1996], [US-EPA Method 554, 1992], [ZWIENER, C. et al., 2002], [BANOS, C.E. et SILVA, M., 2009b].

L'analyse peut aussi se faire par GC couplé à un détecteur ECD après dérivatisation avec l'O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine (PFBOA) et concentration par ELL avec l'hexane. Cette méthode donne des LD allant de 0,06 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le propanal à 1 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le decanal, des taux de recouvrement allant de 90 à 100% et des RSD allant de 1,9 à 10% [NAWROCKI, J. et al., 2002], [DABROWSKA, A. et al., 2003], [US-EPA Method 556, 1998].

Cependant l'analyse des aldéhydes, spécialement l'AA, peut se faire sans dérivatisation par HS, HS-Trap et purge and trap couplé à un GC-FID ou GC-MS à condition d'utiliser des colonnes spécifiques de type Poraplot Q qui peuvent retenir ces molécules légères. Ces techniques donnent des LD allant de 0,5 à 10 $\mu\text{g.L}^{-1}$, des taux de recouvrement allant de 84 à 94% et des RSD allant de 2,5 à 12% [NIJSSEN, B. et al. 1996], [OZLEM, K.E., 2008], [LINSSEN, J. et al., 1995], [CERETTI, E. et al., 2010], [SONG, Y.S. et al., 2003].

Certains auteurs, [DE SCHUTTER, D.P. et al., 2008] ont analysé les aldéhydes par HS-SPME avec une fibre de type DVB-CAR-PDMS couplée à un GC-MS. Ces auteurs ont pu détecter les aldéhydes à une concentration allant de 0,012 à 0,53 $\mu\text{g.L}^{-1}$ et de les quantifier à une concentration allant de 0,04 à 1,773 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

2.2 Méthodes d'analyse pour les phtalates

Concernant l'analyse des phtalates, une des difficultés de leur dosage vient du fait que ces groupes de composés sont fréquemment présents en tant que plastifiants dans l'équipement analytique, dans les solvants et dans l'air des laboratoires. Afin de limiter ces interférences, plusieurs auteurs ont choisi d'utiliser essentiellement la SPME couplée à la chromatographie gazeuse comme méthode d'analyse des phtalates dans différentes matrices alimentaires [CERETTI, E. et al., 2010], [POLO, M. et al., 2005], [MONTUORI, P. et al., 2008], [CAO, X.L., 2008], [FENET, H. et al., 2001], [STILES, R. et al., 2008], [LUKS-BETLEJ, K. et al., 2001], [PENALVER, A. et al., 2000, 2001], [YE, C.W. et al., 2009], [CARRILLO, J.D. et al., 2007], [RIOS, J.J. et al., 2010], [HOLADOVA, K. et al., 2007], [FENG, Y.L. et al., 2005]. Pour ce genre d'analyse, la SPME est utilisée en mode immersion ou en mode HS couplée soit à un GC-MS, soit à un GC-FID ou même à un GC-ECD. Les

fibres les plus souvent utilisées pour les phtalates sont : PDMS/DVB, PDMS, DVB/CAR/PDMS, CW/DVB, CAR/DVB, PA et calixarene. Cette méthode donne des LD allant de $0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le benzylbutylphtalate (BBP) sur GC-MS à $300 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le dioctylphtalate sur GC-ECD, des taux de recouvrement allant de 82 à 110% et des RSD allant de 0,78 à 42% dans l'eau, la bière, le vin, le lait, dans l'huile végétale et dans l'huile d'olive.

D'autres auteurs [KAYALI, N. et al., 2006], [KELLY, M.T. et LARROQUE, M., 1999] ont quantifié les phtalates par SPME couplée à un HPLC-UV-VIS avec une fibre en PDMS/DVB. Avec cette méthode, ils ont pu détecter ces composés à des niveaux de concentration allant de $0,6 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DEHP à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DEP dans l'eau, avec un RSD de 5%.

Cependant, selon les méthodes de références [US-EPA Method 506, 1995] et [US-EPA Method 8061A, 1996], les phtalates peuvent être analysés par SPE sur une cartouche ou un disque en C_{18} ou par ELL avec le dichlorométhane couplé à un GC-PID ou un GC-ECD. En effet l'analyse de ces contaminants dans l'eau potable par extraction sur SPE sur une cartouche en C_{18} ou sur oasis couplées à un GC-MS ont permis d'atteindre des LD allant de $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DMP, DEP et le DEHP à $12 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le Bisphenol A diglycyleter (BADGE), des taux de recouvrement allant de 42 à 108% et des RSD allant de 0,2 à 23% pour la cartouche en C_{18} . Pour la cartouche Oasis les taux de recouvrement observés sont compris entre 21 et 120% avec des RSD allant de 2,8 à 12 % [CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]. L'utilisation de l'ELL avec des solvants tels que l'hexane, le mélange dichlorométhane - pentane, le mélange acétone - hexane ou avec le dichlorométhane couplé à un GC-MS pour l'analyse des phtalates dans les aliments aqueux a été utilisé par plusieurs auteurs [SCHMID, P. et al., 2008], [LEIVADARA, S.V. et al., 2008], [AMIRIDOU, D. et VOUTSA, D., 2011], [FIERENS, T. et al., 2012] et conduit à des LD allant de $0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le 4-t-Octylphenol (tOP) à $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le dimethylphtalate (DMP), des taux de recouvrement allant de 88 à 104% et des RSD allant de 3 à 13%.

D'autres chercheurs [FARAHANI, H. et al., 2007] ont analysé les phtalates dans l'eau par microextraction liquide-liquide dispersive (DLLME) couplée à un GC-MS et ont utilisé le chlorobenzène comme solvant d'extraction et l'acétone comme solvant de dispersion. Cette nouvelle technique permet d'atteindre des LD allant de $0,002 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le diallyl phtalate

(DAP) et le BBP à 0,008 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le dicyclohexyl phtalate (DCHP) et le DMP, des taux de recouvrement allant de 68 à 89% et des RSD allant de 4,6 à 6,8%.

2.3 Méthodes d'analyse pour les COV

Pour les COV (BTEX et styrène en particulier), leur analyse requiert des méthodes très sensibles. Etant très volatils avec une polarité moyenne ou faible, les COV sont analysés principalement par chromatographie en phase gazeuse, après une concentration préalable. Plusieurs méthodes ont été développées afin d'analyser les COV dans l'eau avec des sensibilités suffisantes pour les quantifier à l'état de traces, respectant les LMA réglementées. Parmi ces méthodes, on peut citer la chromatographie en phase gazeuse couplée à des détections diverses dont la FID, l'ECD, le PID et la MS. Dans le but d'atteindre des limites de détection inférieures aux LMA, des techniques de pré-concentration précèdent l'analyse instrumentale. Plusieurs approches ont été reportées telles que le Purge and Trap (P&T), HS, HS-Trap, HS-SPME, microextraction liquide-liquide dispersive assistée par ultrasons (USA-DLLME) et la microextraction en phase liquide dans un tube à fibre (fiber-in-tube LPME) [KAVCAR, P. et al., 2006], [SZELEWSKI, M.J. et QUIMBY, B.D., 2000], [BARANI, F. et al., 2006], [GELOVER, S. et al., 2000], [US-EPA Method 524.2, 1995], [US-EPA Method 502.2, 1989], [ARAMBARRI, I. et al., 2004], [JI, J. et al., 2006], [WANG, J.X. et al., 2006], [LEE, M.R. et al., 2007], [HASHEMI, M. et al., 2012] (annexe 6). Certains auteurs [KUBINEC, R. et al., 2005], [ZWANK, L. et al., 2002] ont dosé les BTEX dans l'eau par analyse directe par GC-FID ou GC-MS en utilisant un adsorbant d'eau dans l'injecteur du GC. L'analyse directe sur GC-MS permet d'atteindre des LD allant de 0,14 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le methyl tert-butyl ether (MTBE) à 31 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le m-xylène avec des taux de recouvrement allant de 85 à 128% et des RSD allant de 1 à 15%. D'autre part, une concentration par HS permet d'atteindre des LD allant de 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le toluène, le p-xylène et pour le naphthalène à 0,09 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le bromoforme et l'HS-Trap permet de diminuer la LD jusqu'à 0,0005 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le Hexachlorobutadiene avec des taux de recouvrement allant de 81 à 122%. Le purge and trap permet quant à lui d'atteindre des LD allant de 0,01 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le chlorobenzène à 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le 1,2-Dibromo-3-chloropropane, des taux de recouvrement allant de 80 à 120% et des RSD allant de 0,78 à 14%. L'HS-SPME donne des LD allant de 0,02 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le toluène, et l'éthylbenzène à 1,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le

xylène et des RSD allant de 2,6 à 8,5%. L'HS-SPME-cryo-trap permet de descendre au niveau de $1.10^{-5} \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le m/p-xylène avec des RSD allant de 7,8 à 11,6%. La technique fiber-in-tube LPME donne des LD allant de $0,3 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'o-xylène à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le 1,3,5 triméthylbenzène, des taux de recouvrement allant de 86 à 101% et des RSD allant de 3,6 à 8,1%. La technique USA-DLLME donne des LD allant de $0,4 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'o-xylène à $2 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le benzène, des taux de recouvrement allant de 94 à 99% et des RSD allant de 1,6 à 5,8%.

Toutes ces études montrent qu'il y a plusieurs choix pour analyser ces trois familles de contaminants. Notre objectif est de choisir une méthode rapide, facile à manipuler, capable de donner une efficacité et une sensibilité satisfaisante, nous permettant d'analyser les contaminants à un niveau inférieur à leur LMA et à un prix adéquat.

Pour les aldéhydes, nous avons mentionné précédemment que le FA et l'AA sont difficiles à analyser directement sans prétraitement approprié en raison de leur volatilité et de leur forte polarité. De ce fait, l'analyse du FA, l'AA et du BA dans l'eau sera effectuée par dérivation avec le 2,4 dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH) puis préconcentration, soit par ELL soit par SPE sur une cartouche en C_{18} , et analyse par HPLC-UV-VIS selon les méthodes [US-EPA Method 554, 1992] et [US-EPA Method 8315A, 1996]. Cette approche a été retenue, car elle est utilisée comme méthode de référence, elle est simple à mettre en œuvre, elle ne nécessite pas des équipements sophistiqués, et elle présente la possibilité d'être automatisée dans le temps surtout si on utilise la concentration par SPE.

Les phtalates seront analysés par SPME-GC-FID, sachant que cette méthode n'utilise pas de solvant d'où un faible risque de contamination de l'échantillon.

D'autre part, la forte volatilité des BTEX et du styrène engendre des pertes lors des étapes de préparation de l'échantillon ce qui peut conduire à des mauvaises répétabilités. Pour cela, l'analyse des BTEX et du styrène sera réalisée en premier lieu par injection directe de l'échantillon d'eau minérale dans le GC-MS, ce qui devrait permettre de détecter les aromatiques à $5 \mu\text{g.L}^{-1}$, valeur égale à la LMA du benzène. Afin de descendre davantage en LD, la technique HS-GC-FID sera abordée et une étape de préconcentration par HS-trap sera proposée.

Les aspects généraux des techniques d'analyse retenues pour cette étude sont traités dans les paragraphes suivants.

3 LES TECHNIQUES DE PRÉPARATION D'ÉCHANTILLON UTILISÉES DANS CETTE ÉTUDE

Dans cette étude, nous allons utiliser l'extraction liquide – liquide, la SPE, la SPME, l'HS et l'HS-trap comme techniques de préparation d'échantillon. Le but de ce paragraphe n'est pas d'introduire de façon détaillée les fondements théoriques de chacun de ces techniques, mais d'expliquer brièvement leurs principes.

3.1 L'extraction liquide – liquide (LLE)

L'extraction liquide - liquide est un procédé qui permet la séparation des constituants d'un mélange en mettant à profit leur distribution entre deux liquides pratiquement non miscibles. Cette technique est basée sur la mise en contact de deux phases liquides durant un temps suffisant, pendant lequel les solutés se partagent entre la phase aqueuse de l'échantillon et la phase organique. Le processus d'affinité, qui a lieu pour les analytes est associé aux coefficients de partage entre le solvant organique (non miscible à l'eau) et l'eau. L'utilisation d'ampoule à décanter permet la séparation des deux phases liquides (solvant/eau) après décantation.

Les paramètres qui doivent être optimisés sont les suivants:

- Le ratio entre le volume initial d'échantillon d'eau et le volume de solvant d'extraction
- Le nombre d'extractions successives pour obtenir le meilleur rendement d'extraction
- L'utilisation de mélanges de différents solvants et/ou la modification du pH de l'échantillon pour augmenter la sélectivité.

Une fois la phase organique récupérée, il peut être nécessaire de réduire le volume du solvant, généralement par évaporation, afin de concentrer les solutés mais l'évaporation de la phase organique peut engendrer la perte des composés volatils. Les principaux inconvénients de cette technique de préparation sont : la manipulation de grands volumes d'échantillon et de solvants de haute pureté ; la toxicité des solvants utilisés ; le grand nombre d'étapes et par

conséquent, un risque élevé de perte des solutés et/ou des contaminations éventuelles de l'échantillon ; un temps d'analyse total assez long [COTE, G., 1998].

3.2 L'extraction sur phase solide (SPE)

Cette technique est maintenant une des méthodes les plus courantes pour la pré-concentration de composés organiques dans les échantillons d'eau. La SPE est basée sur la distribution des composés entre la phase liquide (l'échantillon) et une phase solide (l'adsorbant). Le soluté présentant une forte affinité vis-à-vis de l'adsorbant, il y reste totalement fixé au cours de la percolation de l'échantillon aqueux. Ensuite, le soluté est désorbé par un solvant approprié. L'obtention de facteurs d'enrichissement élevés repose sur la sélection d'un adsorbant adéquat conduisant à une rétention maximale des analytes et sur l'utilisation de conditions d'élution efficaces.

La SPE comporte généralement 4 étapes (figure 2-1). Tout d'abord, le conditionnement de l'adsorbant avec un solvant pour activer le remplissage avant l'extraction de l'échantillon, puis un passage d'eau ultrapure (EUP). Ensuite, l'échantillon liquide est percolé à travers l'adsorbant. Certaines substances interférentes retenues en même temps que les analytes étudiés peuvent être éliminées par rinçage de l'adsorbant avec une solution de faible force éluante (généralement la même solution que celle ayant servi à dissoudre l'échantillon), afin de ne pas perdre les analytes. Ensuite, l'adsorbant peut être séché et puis les analytes sont élués avec un volume adéquat de solvant adapté pour rompre les interactions entre les solutés et l'adsorbant.

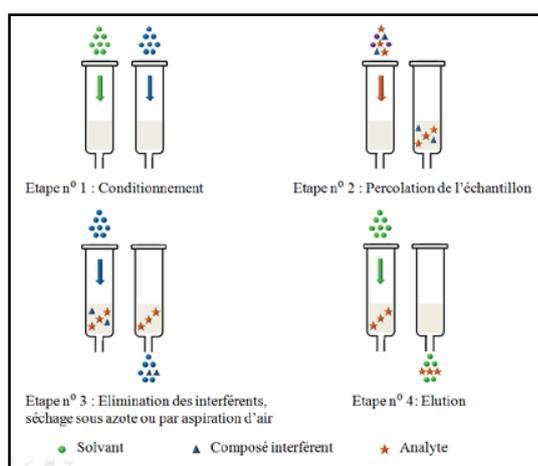


Figure 2-1 : Description d'une procédure d'extraction sur phase solide (SPE).

On distingue trois modes de rétention des composés par l'adsorbant : par interactions hydrophiles, par interactions hydrophobes ou par échange d'ions. Pour l'analyse de l'eau, les supports les plus utilisés sont ceux permettant de générer des interactions hydrophobes (mode dit de type phase inverse).

Il existe plusieurs types de supports pour la SPE en phase inverse, les plus utilisés étant les supports de silice greffée en n-alkyle tel que l'octadecyle (C_{18}). Ce type de support a une grande capacité de rétention pour les analytes apolaires ainsi que pour ceux ayant une polarité modérée [HENNION, M.C., 1999], [PICHON, V., 2006].

Toutes les étapes de la SPE peuvent être réalisées de façon séquentielle manuellement à l'aide d'unités d'extraction couplées à un système d'aspiration sous vide. La principale difficulté étant alors de traiter de manière synchronisée un nombre élevé d'échantillons, certains fabricants ont commercialisé des dispositifs qui permettent l'automatisation de tout le processus de SPE.

Ainsi, cette technique d'extraction présente quelques avantages notables par rapport à l'extraction liquide-liquide: rapidité (pas de longues agitations et séparation des phases); sélectivité (un choix large des phases stationnaires et des solvants); économie (faible consommation de solvants); reproductibilité (aucune émulsion à éliminer); enrichissement des traces (même en présence de grands volumes d'échantillons); couplage en ligne avec une séparation chromatographique.

3.3 La micro extraction en phase solide (SPME)

La micro extraction en phase solide (SPME) est une méthode d'extraction sans solvant de molécules organiques plus ou moins polaires, volatiles ou non, à partir d'échantillons aqueux, solides ou gazeux. Les composés sont extraits par adsorption sur une fibre de silice fondue revêtue d'un polymère (figure 2-2).

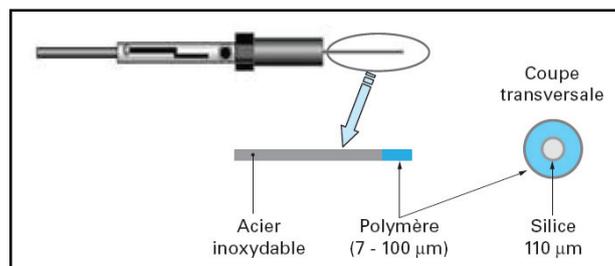


Figure 2-2 : Présentation schématique du dispositif de SPME [PICHON, V., 2006].

Ce procédé ne correspond pas à une extraction totale du composé mais à son équilibre entre la matrice où se trouve l'échantillon et le polymère de la fibre. Dans certaines conditions, il existe une relation entre la quantité de substance adsorbée sur le revêtement de la fibre et sa concentration dans la matrice. En fonction de la tension de vapeur des composés recherchés, l'adsorption sur la fibre SPME peut être conduite soit en mode espace de tête (Head Space), soit en mode immersion. En mode espace de tête, la fibre assure l'adsorption des analytes d'intérêts présents dans la phase gazeuse située au dessus de la matrice liquide ou solide. En mode immersion la fibre est plongée dans la matrice liquide à analyser (figure 2-3). Une fois concentrés sur la fibre SPME, les composés chimiques peuvent être soit désorbés thermiquement dans l'injecteur d'un chromatographe en phase gazeuse, soit entraînés par la phase mobile liquide d'un HPLC.

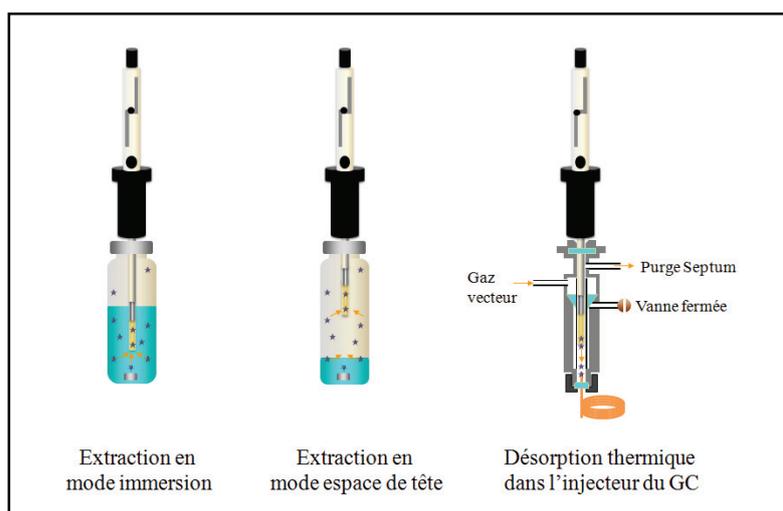


Figure 2-3 : Illustration de l'extraction et de la désorption par SPME.

Plusieurs types de fibre existent selon la nature de la phase polymérique. Chaque phase présente une spécificité pour une classe de composés donnés. Usuellement, les composés volatils requièrent une épaisseur importante de revêtement alors que les composés non volatils ne nécessitent qu'une fine épaisseur. L'épaisseur du revêtement des fibres varie de 7 à 100 μm et affecte le temps d'équilibre et la sensibilité de la méthode. Plus le film est épais plus le temps d'extraction est long, mais une haute sensibilité est obtenue avec ces fibres en raison d'une plus grande quantité de composés extraits.

Le choix de la fibre est une étape primordiale dans l'optimisation de l'extraction par SPME. La fibre optimale pour un analyte particulier dépend des propriétés de la fibre (la polarité, l'épaisseur du film, etc) et des propriétés de l'analyte (par exemple, la polarité, la volatilité), et devrait être indépendamment du mode d'échantillonnage (immersion directe ou espace de tête) et du type de la matrice de l'échantillon. Le tableau 2-1 résume la liste des travaux publiés sur l'extraction des phtalates dans l'eau, le vin, l'huile et le lait par SPME.

Tableau 2-1 : Résumé des travaux publiés sur l'extraction des phtalates dans l'eau, le vin, l'huile et le lait par SPME.

Phtalates	Fibre SPME investigué	Fibre SPME optimale	Mode du SPME	Matrice	Réf. *
DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DOP, DNP	PDMS (7, 100µm), PA (85µm), PDMS/DVB (65µm), DVB/CAR/PDMS (50/30µm), CW/DVB (70µm)	CAR/DVB (70µm)	Immersion	Eau	1
DMP, DEP, DBP, BBP, DEHA, DEHP, DOP	PA (85µm)	PA (85µm)	Immersion	Eau	2
DMP, DEP, DBP, BBP, DEHA, DEHP, DOP	PDMS (30µm), PDMS/DVB (65µm), PA (85µm), CW/DVB (65µm)	PDMS/DVB (65µm)	Immersion	Eau	3
DEP	PDMS/DVB (60µm), CW/TPR (50µm), PDMS (100µm), PA (85µm)	PDMS/DVB (60µm)	Immersion	Eau	4
DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DOP	PDMS (100µm), PDMS/DVB (65µm), PA (85µm), CAR/PDMS (74µm), CW/DVB (65µm)	PDMS/DVB (65µm)	Immersion et HS	Eau	5
DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DOP	PDMS (7, 30, 100µm), PDMS/DVB (65µm), CW/DVB (65µm), CAR/PDMS (85µm), DVB/CAR/PDMS (50/30µm), PA (85µm)	PDMS (100µm)	HS	Lait	6
DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DOP	PDMS (100µm), PDMS/DVB (65µm), CW/DVB (65µm), CAR/PDMS (85µm), DVB/CAR/PDMS (50/30µm), PA (85µm)	PDMS-DVB, CW-DVB	HS	Vin	7
DMP, DEP, DBP, BBP, DEHP, DOP	PDMS (100µm), PDMS/DVB (65µm), CAR/PDMS (75µm), PA (85µm)	PDMS (100µm)	HS	Huile végétale	8
Phtalates	PA (85µm), DVB/CAR/PDMS (50/30µm), PDMS (100µm),	DVB/CAR/PDMS (50/30µm),	HS	Huile d'olive	9

* : Réf. : références, 1 : [LUKS-BETLEJ, K. et al., 2001], 2 : [PENALVER, A. et al., 2000], 3 : [PENALVER, A. et al., 2001], 4 : [KELLY, M.T. et LARROQUE, M., 1999], 5 : [POLO, M. et al., 2005], 6 : [FENG, Y.L. et al., 2005], 7 : [CARRILLO, J.D. et al., 2007], 8 : [HOLADOVA, K. et al., 2007], 9 : [RIOS, J.J. et al., 2010].

Certains auteurs [CARRILLO, J.D. et al., 2007] ont montré que les meilleures fibres étaient PA, CW-DVB et PDMS-DVB pour l'extraction des phtalates. Mais La fibre PA a été

exclue car elle a fourni une mauvaise linéarité et une mauvaise répétabilité surtout pour le DEHP. D'autres auteurs [POLO, M. et al., 2005] ont montré que la fibre CAR-PDMS a été la meilleure pour l'extraction du DMP et du DEP et la fibre PDMS-DVB a été la meilleure pour l'extraction des autres phtalates (DBP, BBP, DEHP, et DOP). Les deux fibres (CAR-PDMS et PDMS-DVB) ont une polarité intermédiaire mais ils diffèrent dans la taille des pores. Le carboxen présente des micropores qui seront idéales pour extraire les petites molécules et le PDMS-DVB présente principalement des mésopores pour extraire des grosses molécules [POLO, M. et al., 2005].

L'efficacité de la technique SPME dépend principalement de la quantité d'analytes qu'il est possible de concentrer sur la fibre. La répartition des composés à analyser entre la matrice de l'échantillon, l'espace de tête et la fibre est fonction de plusieurs paramètres dont les plus importants sont: le temps de contact entre la fibre et l'échantillon ; la température d'extraction : le fait de chauffer l'échantillon au cours de l'extraction permet d'atteindre l'équilibre plus rapidement, mais puisque le phénomène de désorption se fait généralement de façon thermique, il faut donc trouver un compromis ; le pH de l'échantillon : les composés doivent rester sous une forme indissociée pour être extraits facilement ; la concentration en sels : la présence de sels dans l'échantillon augmente la force ionique et diminue la solubilité des composés organiques, ce qui facilite leur migration vers la fibre ; l'agitation ; la nature de la phase polymérique appliquée sur la fibre.

La SPME offre plusieurs avantages tel que :

- Un temps de préparation réduit des échantillons, puisque c'est souvent limité à son prélèvement.
- Une absence d'utilisation de solvant.
- Un domaine d'applications très vaste aussi bien avec des échantillons de très faible volume qu'avec des mesures in situ dans l'environnement qui évitent les pertes lors des transports et le problème de la conservation des échantillons.
- Une sélectivité liée au choix du polymère.
- Un coût d'utilisation réduit car chaque fibre peut être réutilisée au moins une cinquantaine de fois.

- Une possibilité d'évaluer des composés de concentrations très faibles de l'ordre de quelques parties par trillion (ppt) car la sensibilité de la méthode d'analyse est augmentée par le fait que la totalité de l'extrait adsorbé sur la fibre est introduite dans l'injecteur du chromatographe.
- Une automatisation à l'aide d'un échantillonneur qui élimine l'injection manuelle des échantillons et ce qui réduit les risques d'erreur.

On peut toutefois noter quelques inconvénients de la SPME :

- Une reproductibilité pas très élevée, fragilité des fibres et le fait que leur qualité varie souvent d'un lot à un autre.
- Une analyse quantitative qui doit être conduite avec un étalonnage réalisé rigoureusement dans les mêmes conditions.
- La risque d'extraction d'impuretés qui peuvent accroître le bruit de fond surtout quand on travaille en mode immersion.
- La présence des pics interférents sur le chromatogramme en relation avec les caractéristiques de la fibre [BURGOT, G. et PELLERIN, F., 2003], [LORD, H. et PAWLISZYN, J., 2000].

3.4 Headspace statique (HS)

La technique Headspace est une technique combinée d'extraction et d'injection dans un système chromatographique en phase gazeuse. Cette technique est basée sur la volatilité des composés dans un espace.

Le principe de fonctionnement du HS 40XL est illustré par la figure 2-4. Il comprend 3 phases principales.

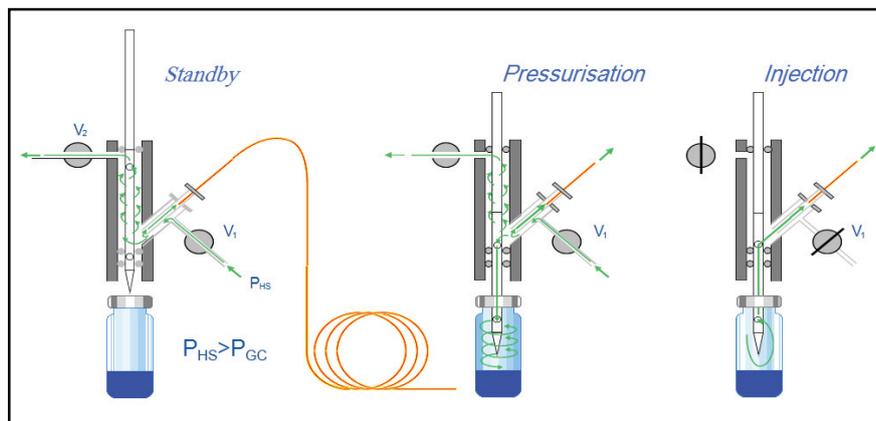


Figure 2-4 : Schéma du principe de fonctionnement de l'HS 40XL [PERKINELMER].

Dans un premier temps, l'échantillon aqueux, solide ou gazeux est introduit dans un vial serti puis le vial est chauffé jusqu'à l'obtention d'un équilibre de partage entre l'échantillon et la phase gazeuse (figure 2-4 Standby). Pendant ce temps, le gaz vecteur balaye la colonne et le détecteur. Dans la deuxième phase, la pression augmente dans le vial. En effet l'aiguille perce le septum du vial et le pressurise. Par contre la colonne et le détecteur sont toujours balayés par le gaz vecteur. Dans la troisième phase (l'injection), les deux vannes situées en amont de l'aiguille se ferment, ainsi une partie aliquote de l'échantillon se trouvant sous forme gazeuse et sous pression est introduite dans la colonne chromatographique sous l'effet de la détente. Les vannes sont ensuite réouvertes de façon à introduire le gaz vecteur dans le flacon, ce qui a pour effet de stopper l'injection. La seringue monte à sa position haute, et les analytes injectés seront séparés dans la colonne puis envoyés au détecteur.

La concentration d'un analyte dans l'espace de tête (HS) est proportionnelle à sa concentration initiale dans l'échantillon mais le transfert des analytes vers la phase gazeuse peut être favorisé par : optimisation de la température du four ; optimisation du temps de chauffe pour atteindre l'équilibre ; optimisation du volume de l'échantillon ou de l'HS ; modification de la matrice par ajout du sel.

Cette technique d'extraction présente les avantages suivants : facilité de manipulation de l'échantillon ; rapidité de l'exécution de l'analyse ; faible contamination ; aucune dilution de l'échantillon par du gaz porteur ; rapidité du transfert du gaz en espace de tête vers la colonne ; reproductibilité élevée.

Cette technique présente quelques inconvénients : détection de concentrations supérieures à $1 \mu\text{g.L}^{-1}$; injection d'une faible fraction de la phase vapeur ; utilisation d'un faible volume de l'échantillon.

3.5 Headspace couplé à un piège froid (HS-Trap)

Les inconvénients de l'espace de tête statique peuvent être surmontés par un type d'échantillonneur en espace de tête couplé à un piège froid (Trap) positionné entre l'HS et la colonne du GC. Le piège contient un adsorbant permettant de retenir tous les composés volatils présents dans la phase vapeur provenant de l'espace de tête.

L'instrument Turbomatrix HS40 Trap de Perkin Elmer dispose d'un passeur d'échantillons pouvant contenir jusqu'à 40 flacons. L'analyse est effectuée selon 4 phases principales (figure 2-5).

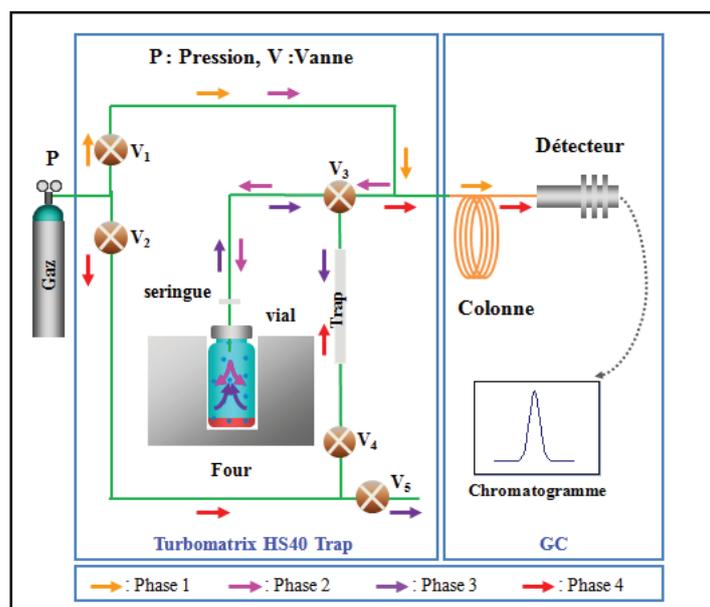


Figure 2-5 : Schéma du principe de fonctionnement de Turbomatrix HS40 Trap.

Dans la première phase dite « phase de thermostatisation » le vial est chauffé à une température « T » avec une possibilité d'agitation jusqu'à l'obtention d'un équilibre de partage entre l'échantillon et la phase gazeuse présente dans l'espace de tête. La vanne V₁ est ouverte pendant que le trap est isolé. Ainsi le gaz vecteur balaye la colonne et le détecteur à une pression P₁.

Dans la deuxième phase dite « phase de pressurisation » la pression augmente à P_2 , l'aiguille perce le septum du vial et le pressurise pendant un temps « t » jusqu'à l'obtention d'une pression dans le vial égale à P_2 . La colonne et le détecteur seront toujours balayés par le gaz vecteur à une pression P_1 .

Dans la troisième phase « phase de chargement du trap » le trap sera connecté à la seringue via la vanne 3, toute la partie vapeur contenue dans le vial est introduite par pression pulsée dans le trap assurant une préconcentration à froid (généralement à 40°C) de l'échantillon. Simultanément les vannes 4 et 5 s'ouvrent pour évacuer le gaz. La colonne et le détecteur seront toujours balayés par le gaz vecteur à une pression P_1 . Après le chargement du trap, la seringue revient à sa position haute. Dans le cas d'une matrice aqueuse, le trap sera purgé à froid par le gaz vecteur pendant un temps défini afin d'éliminer l'humidité piégée durant le chargement et pour augmenter la répétabilité des analyses. Les vannes 4 et 5 seront toujours ouvertes pour évacuer le gaz vecteur, alors que la colonne et le détecteur seront toujours balayés par le gaz vecteur à une pression P_1 .

Dans la quatrième phase « phase de désorption » les vannes 1 et 5 se ferment et la vanne 2 s'ouvre, le trap est rapidement chauffé à une température « T_2 » (généralement à 280°C) et les analytes sont désorbés puis entraînés vers la colonne, avec un split optionnel, par retro balayage du gaz vecteur.

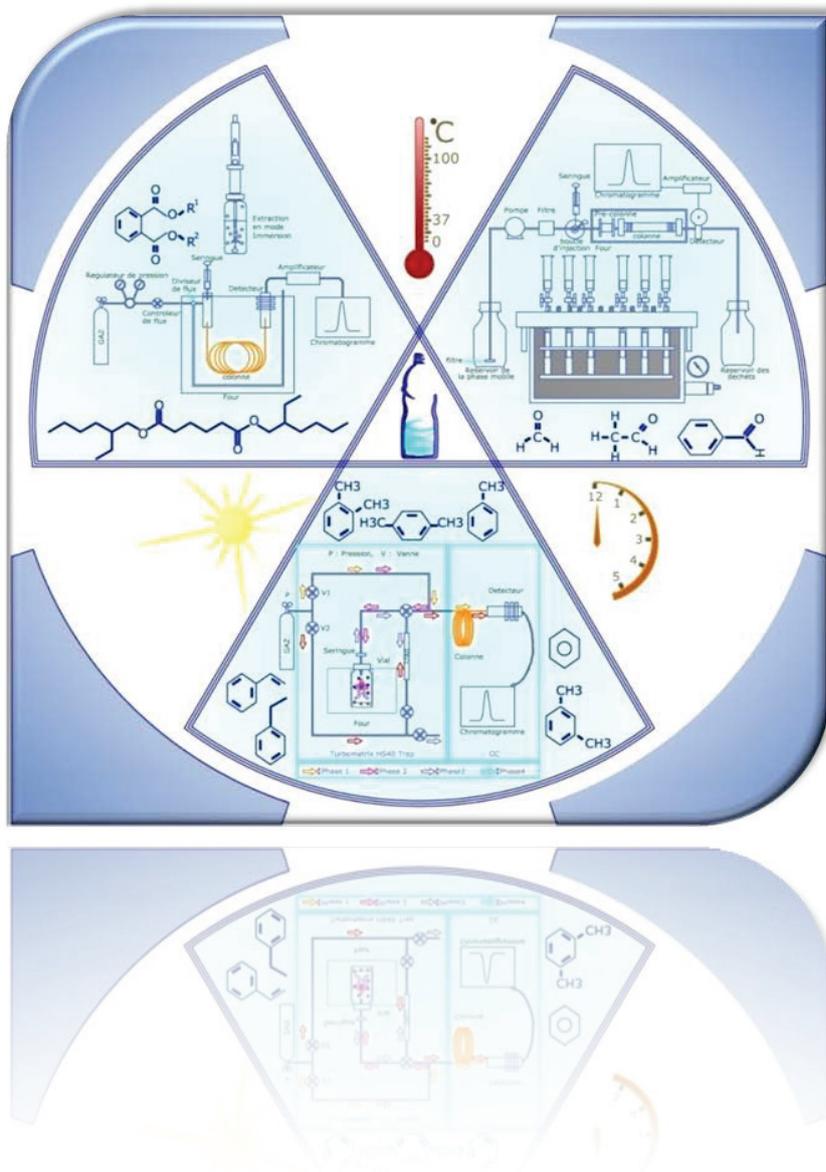
Ensuite les vannes 2, 4 et 5 se ferment, ainsi le trap sera isolé, la vanne 1 s'ouvre de nouveau et les analytes sont séparés dans la colonne à une pression P_1 [BARANI, F. et al., 2006].

Les phases de pressurisation et de chargement du trap peuvent être répétées jusqu'à 4 fois avant la désorption pour augmenter la quantité extraite.

La qualification et la quantification des composés organiques recherchés dans les eaux embouteillées au Liban passera donc par une combinaison de méthodes de fractionnement, de concentration et de séparation par des techniques chromatographiques.

PARTIE II

Matériel et Méthodes



CHAPITRE 3

Matériel et protocoles expérimentaux pour le traitement et l'analyse des échantillons.

Ce chapitre présente les matériels et les méthodes auxquels nous aurons recours tout au long de ce travail. Il débute par la présentation rapide des produits chimiques et réactifs utilisés ainsi que le matériel pour le traitement de l'échantillon et pour l'analyse instrumentale. Suivent ensuite la description détaillée des méthodes d'analyse des contaminants chimiques de l'eau provenant des bouteilles en PET : les aldéhydes, les phtalates avec l'adipate, les BTEX et le styrène ainsi que les composés organiques volatils. Pour chaque méthode, la préparation des solutions, l'analyse instrumentale, l'optimisation et la concentration des contaminants, la validation de la méthode et la collecte des échantillons seront détaillées.

1 PRODUITS CHIMIQUES ET RÉACTIFS

Tous les produits chimiques et les solvants utilisés sont de qualité analytique et reconnus pour la chromatographie. L'eau utilisée pour la préparation des solutions étalons est une eau ultrapure, obtenue par le processus d'osmose inverse via un appareil « TKA Smart 2 Pure Water System », filtrée sur 0,45 μm . Cette eau possède à une température de 31°C une conductivité de 0,055 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Les tableaux 3-1 et 3-2 montrent respectivement la provenance et la pureté des solvants et des produits utilisés.

Tableau 3-1 : Provenance et pureté des solvants.

Solvants	Fournisseur	Pureté %
Acétonitrile	Sigma-Aldrich	99,9
Méthanol	Prolabo	99,9
Dichlorométhane	Riedel-de Haën	99,9

L'acétonitrile est utilisé comme solvant pour la préparation des solutions standards en hydrazones (aldéhydes dérivés), pour l'élution des hydrazones sur SPE, pour la récupération de ces derniers par extraction liquide - liquide et il entre aussi dans la composition de la phase mobile dans l'HPLC. D'autre part le dichlorométhane est utilisé comme solvant d'extraction des hydrazones par extraction liquide – liquide. Tandis que le méthanol est utilisé comme solvant pour la préparation des solutions standards en BTEX, styrène et phtalates.

Tableau 3-2 : Provenance et pureté des produits.

Produits	Fournisseur	Pureté %
Benzène (Bz)	Riedel-de Haën et Sigma Aldrich	99,5 et 99,7
Toluène	Fluka analytical	99,7
Ethylbenzène	Fluka analytical	99
m-Xylène	Across organique	99
o-Xylène	Across organique	99
p-Xylène	Prolabo	99
Styrène	Across organique	99,5
fluorobenzène	Sigma-Aldrich	99
Formaldéhyde (MeOH)	Riedel-de Haën	37
Acétaldéhyde	Fluka analytical	99
Benzaldéhyde	Sigma-Aldrich	98
2,4 DNPH humidifié avec de l'eau ~ 50%	Fluka analytical	99
FA-DNPH	Supelco	99,9
AA-DNPH	Supelco	99,9
BA-DNPH	Supelco	99,9
Chlorure de sodium	Fluka analytical	99,5
Citrate de sodium dihydraté tribasique	Fluka analytical	99,5
Acide citrique	BDH Analar	99,7
Diméthylphtalate	SAFC	99
Diéthylphtalate	Sigma Aldrich	99,5
Diisobutylphtalate	Sigma Aldrich	99
Dibutylphtalate	Sigma Aldrich	99
Benzylbutylphtalate	Supelco	98,6
diéthylhexyladipate	Acros organics	99
diéthylhexylphtalate	Fluka	99
Dioctylphtalate	Sigma Aldrich	98
benzoate de benzyl	Sigma Aldrich	99

2 MATÉRIEL

Le matériel utilisé dans ce projet peut être divisé en deux groupes : le matériel adopté pour le traitement de l'échantillon et le matériel pour l'analyse instrumentale.

2.1 Matériel pour le traitement de l'échantillon

Les prises d'essais pour la préparation des solutions étalons ont été prélevées par des micropipettes de volume ajustable. Pour un volume entre 5 et 40 μL , c'est le model « Finnpiquette » fourni par Labsystems, pour un volume entre 50 et 200 μL , c'est le model « Pipettor » fourni par Bibby Sterilin et pour un volume entre 100 et 1000 μL , c'est le model « Pipetman » fourni par Gilson. Ensuite les prises d'essais ont été pesées sur une balance analytique model « ADAM PW 214 » permettant de peser un maximum de 210 g, $d = 0,0001$ g.

Un sonicateur de type: ELMASONIC S 40 H (37 kHz) a été utilisé durant l'optimisation de la réaction de dérivatisation des aldéhydes avec le DNPH.

Des filtres en Nylon, présentant des diamètres de pore de 0,45 μm , fournis par Supelco ont été utilisés pour la filtration des solutions avant injection sur HPLC. Des papiers filtres «Cat No 1001 070 » fournis par Whatman ont été utilisés pour tout autre filtration.

Un pH mètre de type « Inolab pH level 1 WTW » avec une électrode de pH type Sentix 02-WTW a été utilisée pour le contrôle du pH des solutions durant l'optimisation de la réaction de dérivatisation des aldéhydes avec le DNPH.

L'exposition des bouteilles à 40°C a été faite dans une étuve « P selecta ». Le séchage de la verrerie a été fait dans une étuve « Gallenkamp hotbox oven size two ».

La concentration des hydrazones a été réalisée par SPE sur un collecteur à vide SPE Visiprep TM (Sigma-Aldrich). Les cartouches utilisées pour la concentration sur SPE sont des cartouches de volume 6 mL ayant une phase stationnaire à base de silice et greffée en C₁₈ «SampliQ C₁₈» fournies par Agilent avec une masse d'adsorbant de 500 mg.

La fibre SPME utilisée pour l'extraction des phtalates est une fibre de Polydiméthylsiloxane / Divinylbenzène (PDMS/DVB), épaisseur 65 μm , fournie par Supelco - Sigma Aldrich.

La verrerie utilisée pour l'analyse a été tout d'abord lavée avec un détergent, puis rincée à l'eau du robinet, puis à l'eau ultrapure (3 fois), ensuite à l'acétone (2 fois) et enfin séchée dans un four à 150°C pendant 4 h. Toute la verrerie après lavage a été bouchée avec du papier aluminium et stockée séparément du reste du matériel du laboratoire pour éviter l'adsorption dessus des contaminants provenant de l'air du laboratoire qui peuvent être surtout les phtalates. On a dédié une verrerie spécifique à chaque type d'analyses. Les solvants et les standards sont réservées exclusivement pour ces analyses, afin d'éviter toute contamination. L'utilisation de matériel en plastique a été minimisée au maximum et l'emploi du matériel en Téflon a été privilégié en raison de son inertie. Pour l'analyse des phtalates, des précautions supplémentaires ont été retenues conformément aux recommandations de certains auteurs [FIERENS, T. et al., 2012]: lavage de la verrerie au dichlorométhane avant son utilisation et pour la préparation des solutions s'abstenir d'utiliser des gants en latex qui peuvent contenir des phtalates.

2.2 Matériel pour l'analyse instrumentale

Une dérivation chimique consiste à modifier la structure des aldéhydes, afin notamment de les rendre visibles par le système de détection de l'instrument d'analyse. Les aldéhydes ne possèdent pas de groupement chromophore dans l'ultraviolet. En faisant réagir l'hydrazine avec les aldéhydes en milieu acide (figure 3-1), on forme des hydrazones, qui présentent une absorption maximale aux alentours de 360 nm.

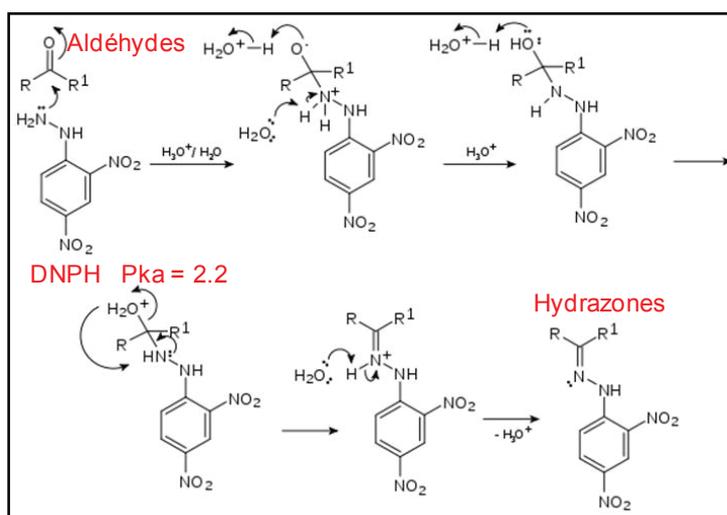


Figure 3-1 : Mécanisme de la réaction de dérivation des aldéhydes en hydrazones.

Les hydrazones (FA-DNPH, AA-DNPH, et BA-DNPH) ont été séparées et quantifiées par chromatographie en phase liquide à haute performance avec détection UV. L'appareil HPLC est de type Agilent 1100 series et est équipé d'un système de pompage quaternaire G1311 A. L'injecteur est manuel de type G1328 B et la boucle d'injection est de 20 μ L. La séparation est réalisée sur une colonne de type Agilent Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ de 150 mm de longueur, de 4,6 mm de diamètre interne remplie de particules de 5 μ m de diamètre. Cette colonne est équipée d'une colonne de garde de même type, mais de diamètre interne 4,6 mm, de longueur 12,5 mm. La colonne et la pré colonne sont positionnées dans un compartiment thermostaté G 1316 A. le détecteur est de type VWD G1314 A (variable wavelength detector). L'acquisition et le traitement des données se fait à l'aide d'un logiciel Agilent « Chemstation » version 2004.

L'analyse des phtalates a été réalisée sur un chromatographe en phase gazeuse de type Agilent technologie 7890 A, muni d'un injecteur manuel (split/splitless) et d'un détecteur FID Agilent. Les composés sont séparés dans une colonne capillaire HP-5MS, 5% Phényle et 95% polydiméthylsiloxane (J & W Scientifique) de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne, et de 0,25 μ m d'épaisseur du film, avec l'hélium comme gaz vecteur. Un logiciel Agilent « chemstation » contrôle les composants du GC et permet le traitement des chromatogrammes obtenus.

L'analyse des BTEX et du styrène a été réalisée via un échantillonneur à espace de tête de type HS 40 XL Perkin Elmer qui est composé d'un carrousel permettant l'analyse de 40 échantillons, d'un four régulé entre 0 et 210°C, d'un dispositif comportant une aiguille mobile permettant la pressurisation du flacon puis l'évacuation de la fraction gazeuse depuis le vial où se trouve l'échantillon vers le chromatographe GC-FID, et d'une ligne de transfert thermostatée. Le GC-FID est de type Perkin Elmer auto système. Les séparations chromatographiques ont été effectuées sur une colonne de type J&W Scientifique DB-1, de 30 m de longueur, 0,32 mm de diamètre interne et 1 μ m d'épaisseur de phase stationnaire. Cette colonne a été reliée à l'espace de tête par une colonne inerte de silice fondue de 1,5 m de longueur et de 0,32 mm de diamètre interne. L'azote a été utilisé comme gaz vecteur. Cette même colonne a été installée sur un GC PerkinElmer Clarus 500 avec un détecteur à ionisation de flamme (FID) et a été reliée à un turbomatrix headspace trap (PerkinElmer) via une ligne de transfert inerte.

L'analyse des COV dans les bouteilles en PET et dans l'eau minérale a été effectuée par le turbomatrix headspace trap (PerkinElmer) couplé à un GC PerkinElmer Clarus 580 avec un détecteur à spectrométrie de masse MS Clarus 560 S, simple quadripôle. Le trap utilisé est de type Air Monitoring, mélange de Carbosieve et de Carbotrap. Les séparations chromatographiques ont été effectuées sur une colonne de type Rtx-5MS, cette colonne est de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne et de 0,25 μm d'épaisseur du film stationnaire. le gaz vecteur utilisé est l'hélium.

3 MÉTHODES POUR L'ANALYSE DES ALDÉHYDES DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES PAR HPLC-UV-VIS.

En raison du processus de fabrication des bouteilles en PET et à des conditions de conservation non contrôlées, certains aldéhydes peuvent apparaître dans les eaux embouteillées par effet de migration. Dans cette partie nous décrivons la méthode utilisée pour l'analyse des aldéhydes (FA, AA, BA) dans les eaux minérales embouteillées en PET après l'optimisation du processus de dérivation, pour la validation de la méthode d'analyse avec une LQ inférieure à la LMA fixée par l'US-EPA qui est de 900 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le formaldéhyde. La méthodologie analytique suivie consiste, après dérivation, à réaliser une extraction liquide – liquide par le dichlorométhane et une extraction sur phase solide sur des cartouches en C_{18} des hydrazones étudiés et à les analyser par chromatographie en phase liquide couplée à un détecteur UV-VIS. Le choix de l'ELL a été fait en raison de son applicabilité dans tous les laboratoires Libanais. Ensuite cette technique sera validée suivant la norme Afnor [NF T 90-210, 2009] avant d'être finalement appliquée à un lot d'échantillons d'eaux minérales.

3.1 Préparation des solutions pour l'analyse des aldéhydes

Une solution mère de 500 mg.L^{-1} d'un mélange des 3 aldéhydes (FA, AA, BA) a été préparée dans 100 mL d'eau ultra pure, puis une dilution au centième dans l'eau ultra pure a été faite pour obtenir une solution intermédiaire de 5 mg.L^{-1} . Ensuite cinq solutions filles ont été préparées à partir de la solution intermédiaire dans 100 mL d'eau ultra pure, de concentrations 20, 50, 100, 400 et 900 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour la validation de la méthode.

La solution mère a été conservée à froid (4°C) et renouvelée chaque semaine. Les solutions intermédiaire et filles ont été préparées le jour de l'analyse. Pour la validation les solutions mère, intermédiaire et filles ont été préparées à chaque jour d'analyse.

La solution de DNPH à 2 mg.L⁻¹ pour la dérivation a été préparée dans un mélange acétonitrile/eau 60:40 (v/v). Le tampon citrate (1 mol.L⁻¹ pH 3,4) a été préparé en mélangeant 80mL de solution d'acide citrique (1 mol.L⁻¹) et 20 mL de solution de citrate de sodium (1 mol.L⁻¹). Il a été utilisé pour tamponner le mélange réactionnel de dérivation à un pH 3,4 selon la méthode [US-EPA Method 554, 1992], et [US-EPA Method 8315A, 1996].

Afin de pouvoir calculer le rendement de la réaction de dérivation des aldéhydes en hydrazones, une droite de calibration a été effectuée par les standards des hydrazones dans l'acétonitrile/eau 60:40 (v/v) allant de 1 µg.L⁻¹ à 10 mg.L⁻¹ pour le FA-DNPH et pour l'AA-DNPH et de 1 µg.L⁻¹ à 5 mg.L⁻¹ pour le BA-DNPH. Sachant que 1 µg.L⁻¹ de chacune des hydrazones correspond à 0,143 µg.L⁻¹ de FA, 0,196 µg.L⁻¹ d'AA et à 0,3707 µg.L⁻¹ du BA.

3.2 Optimisation de la réaction de dérivation

Les conditions opératoires pour cette réaction ont été optimisées en partant d'informations fournies par la méthode [US-EPA Method 554, 1992], et [US-EPA Method 8315A, 1996]. Plusieurs essais (figure 3-2) permettant de vérifier le taux de la réaction de dérivation ont été réalisés en faisant varier le pH du milieu (0,3 à 8), le temps de la réaction (15 min à 24 h), la température (0 à 60°C), la quantité du réactif DNPH ajoutée (0,1 à 2 mg.mL⁻¹ d'acétonitrile), le mode d'agitation et le pourcentage d'acétonitrile (ACN) dans le milieu réactionnel (0 à 5%) sachant que le pourcentage 0% était du DNPH préparé dans l'acide chlorhydrique 37% et le pourcentage 5% préparé dans 100% ACN. En ce qui concerne les pourcentages intermédiaires c'étaient un mélange ACN/H₂O. Le pH a été ajusté par des tampons phosphate-citrate, citrate, acétate et phosphate.

Pour l'étude de l'optimisation des paramètres de la réaction de dérivation, 10 mL d'eau ultra pure ont été dopés à 400 µg.L⁻¹ d'un mélange des 3 aldéhydes et 0,4 mL de tampon a été ajouté pour ajuster le pH de l'échantillon. Puis, 0,6 mL de solution DNPH a été ajoutée, et l'échantillon a été maintenu pendant un certain temps afin de produire des hydrazones. Pour chaque paramètre, on fait un blanc et un étalon à 400 µg.L⁻¹ répété deux fois, les valeurs du rendement sont calculées après soustraction des surfaces de l'étalon de la surface du blanc.

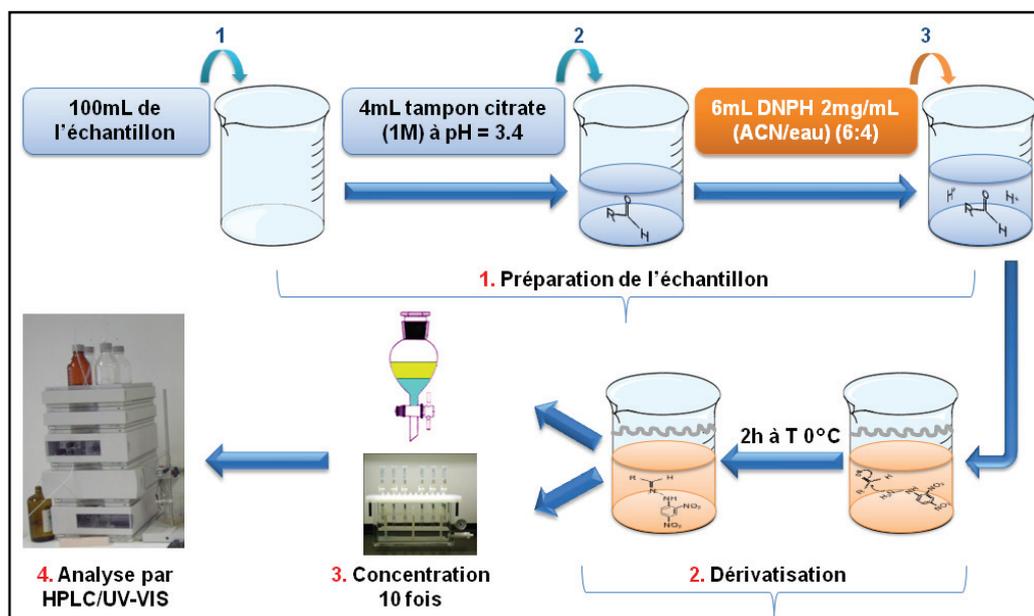


Figure 3-2 : Schéma du processus de l'analyse des aldéhydes

La validation et l'analyse des échantillons ont été faites avec les conditions optimales et selon le mode opératoire suivant : 100 mL de la solution standard ou d'eau commerciale ont été recueillis dans des béchers en verre, et 4 mL de tampon citrate (1 mol.L^{-1}) ont été ajoutés pour ajuster le pH de l'échantillon à 3,4. Puis, 6 mL de solution DNPH à 2 mg.mL^{-1} dans l'ACN/H₂O (60/40) ont été ajoutés et l'échantillon a été maintenu pendant 2 heures à 0°C afin de produire des hydrazones. Ainsi le milieu réactionnel a un volume total de 110 mL (figure 3-2).

3.3 Concentration des hydrazones

Une fois que les aldéhydes ont été transformés en dérivés hydrazones, deux techniques de pré-concentration classiques ont été évaluées pour la concentration de l'échantillon: extraction liquide - liquide et extraction sur phase solide.

3.3.1 Concentration par extraction liquide – liquide (ELL)

Le dispositif d'extraction (ampoule de décantation, entonnoir, vial de collecte et bécher) a été rincé avec 20 mL de dichlorométhane pendant 15 min. Un blanc verrerie a été réalisé avec 60 mL de dichlorométhane (volume équivalent au volume total du solvant d'extraction

des échantillons) en suivant la même procédure que pour les échantillons. Ainsi il s'agit d'un blanc qui permet de vérifier l'absence de matières actives dans le dispositif d'extraction. Ce blanc a été réalisé après chaque série de 5 extractions. Un blanc d'eau ultrapure (eau réputée exempte de traces de composés organiques) a été réalisé, en suivant la même procédure que celle appliquée pour les échantillons afin de contrôler l'absence de contamination pendant la procédure d'extraction des échantillons. Ce blanc a été réalisé chaque jour d'analyse.

L'extraction des aldéhydes au moyen de l'ELL a été réalisée sur la base de la méthode [US-EPA Method 8315A, 1996]. La solution contenant les hydrazones a été transférée dans une ampoule à décanter de 250 mL et extraite avec trois portions de 20 mL du dichlorométhane. Chaque ampoule a été agitée mécaniquement pendant 15 min. Les trois fractions de dichlorométhane ont été rassemblées, 5 g de sulfate de sodium ont été ajoutés pour enlever toute trace d'humidité, et la solution a été filtrée. Le filtrat a été évaporé complètement sous flux d'azote, le résidu a été dissous dans 10 mL acétonitrile - eau 60:40 v/v puis filtré sur un filtre en Nylon de 0,45 µm. Les extraits obtenus peuvent être ensuite stockés dans des tubes en verre de 15 mL avec bouchon à vis et au congélateur (- 4°C) en attendant leur analyse. La surface interne des bouchons (au contact avec l'extrait) a été recouverte de papier aluminium pour éviter les contaminations.

3.3.2 Concentration par extraction en phase solide (SPE)

Comme pour l'ELL, au début du travail l'ensemble de la verrerie a été traité comme décrit dans le paragraphe 2.1. Une fois les cartouches SPE SampliQ C₁₈ (500 mg, 6 ml) installées sur l'unité d'extraction, elles ont été rincées avec 10 mL d'acétonitrile, puis séchées sous vide pendant 10 min avant le conditionnement. Des blancs dispositifs ont été réalisés, c'est à dire qu'on a vérifié préalablement l'absence de matières actives dans le dispositif d'extraction/ concentration utilisé. Ce blanc a été réalisé sur chaque poste d'extraction. Ces blancs consistent à faire passer 6 mL d'acétonitrile sur la cartouche. L'extrait a été collecté dans le vial et traité comme tout éluât (ajout de 4 mL d'eau ultra pure puis injection en HPLC-UV-VIS).

Pour l'extraction des hydrazones, les cartouches ont été conditionnées par 10 mL d'acétonitrile suivies par 10 mL d'eau ultra pure et 10 mL de solution tampon citrate 0,04 mol.L⁻¹ à pH 3,4. L'échantillon d'eau avec des hydrazones a été percolé manuellement sur la cartouche à une vitesse d'environ 5 mL.min⁻¹. Les cartouches ont été ensuite rincées avec 10

mL d'eau ultra pure, séchées sous vide pendant 5 min. L'élution a été réalisée avec 6 mL d'acétonitrile. Avant l'injection sur HPLC, l'échantillon a été dilué avec 4 mL d'eau ultra pure pour atteindre une composition d'ACN/H₂O 60/40 v/v proche de la composition de la phase mobile. Chaque jour d'analyse, un blanc d'eau ultrapure (EUP) a été préparé pour contrôler l'absence de contaminations lors de l'extraction SPE, un échantillon de 100 mL d'EUP subit le même traitement que les échantillons d'eau. Les valeurs de concentration dans les échantillons sont calculées après soustraction des surfaces de l'échantillon de la surface du blanc d'EUP.

3.4 Analyse des aldéhydes par HPLC-UV-VIS

Les hydrazones ont été quantifiés à l'aide d'un système HPLC-UV-VIS de type Agilent 1100 series, équipé d'une boucle d'injection de 20 µL et muni d'une colonne de type Agilent Zorbax Eclipse XDB-C₁₈ de 150 mm de longueur, de 4,6 mm de diamètre interne remplie de particules de 5 µm de diamètre (paragraphe 2.2). Une phase mobile isocratique constituée d'un mélange ACN/H₂O 65:35 (v/v) a été pompée dans la colonne avec un débit de 1 mL.min⁻¹. La colonne a été maintenue à 25°C. L'acquisition par HPLC-UV a été réalisée à 360 nm pour le FA-DNPH et pour l'AA-DNPH et à 380 nm pour le BA-DNPH. Ces longueurs d'ondes ont été choisis d'après les spectres UV-Visible tracés des hydrazones. Les hydrazones ont été élués au bout de 8 min.

3.5 Validation de la méthode d'analyse des aldéhydes

L'analyse des aldéhydes par HPLC-UV-VIS après dérivatisation avec le DNPH et concentration par SPE a été validée selon la norme Afnor [NF T 90-210, 2009]. Pour cela une gamme d'étalonnage dans l'EUP a été préparée. Elle est composée de cinq niveaux : 20, 50, 100, 400 et 900 µg.L⁻¹. Cette gamme a été réalisée sur 5 jours consécutifs. Chaque point de la gamme a été dérivé et extrait suivant la procédure décrite précédemment.

Des tests statistiques ont été effectués pour vérifier la linéarité, test de Fisher, la stabilité de la répétabilité, test de Cochran. Le test de Dixon a été fait pour chercher les valeurs aberrantes. L'écart maximal admis a été de 10%. L'évaluation de la spécificité a été faite d'après la droite de recouvrement (grandeurs retrouvées en fonction des grandeurs théoriques)

qui consiste à vérifier que la pente est équivalente à 1 et que l'ordonnée à l'origine est équivalente à zéro.

La limite de quantification choisie, la plus faible concentration dans la courbe de calibration qui est de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour les aldéhydes, a été considérée comme acceptable lorsque : La concentration moyenne mesurée ($n = 10$) + ($2 \times \text{écart type}$) < $LQ + 0,6 \times LQ$, et lorsque la concentration moyenne ($n = 10$) - ($2 \times \text{écart type}$) > $LQ - 0,6 \times LQ$. Pour la préparation, 5 solutions standards ont été préparées à partir de l'EUP et dopées avec les 3 aldéhydes aux niveaux de concentrations 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces solutions ont été analysées sur 5 jours différents à raison de 2 déterminations par jour.

Des vérifications complémentaires ont été effectuées afin de surveiller la validité et la qualité de l'essai :

➤ Dopage de deux échantillons. Ce dopage permet de mettre en évidence un éventuel effet matrice au sein de l'échantillon analysé. Les effets matrices sont dus à la présence de substances interférentes dans l'échantillon, qui sont extraites en même temps que les analytes. Ces substances altèrent les performances de la méthode en diminuant ou en exaltant le signal des analytes. Pour détecter ce genre d'interférences, on réalise des dopages dans la matrice. Ces dopages consistent en l'addition d'une quantité connue des analytes dans l'échantillon soumis à l'analyse.

➤ Contrôle intra-série pour chaque série d'échantillons. Ce contrôle consiste à préparer deux solutions de contrôle de concentration théorique pour les 3 aldéhydes à 20 et à 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'EUP. Ces solutions sont intercalées entre les séries d'échantillons, afin d'évaluer la justesse et la dérive de la méthode d'analyse. La concentration expérimentale calculée ne doit pas s'écarter de 10 % de la valeur théorique, afin de valider la série.

3.6 Collecte des échantillons pour l'analyse des aldéhydes

Tous les échantillons ont été analysés deux fois et un blanc a été réalisé toutes les 6 injections. 87 échantillons d'eau embouteillée dans du PET et deux échantillons embouteillés dans du verre ont été collectées sur le marché libanais, entre Septembre 2009 et Octobre 2011. Tous les échantillons ont été analysés au sein de leur date de validité (avant la date d'expiration mentionnée sur la bouteille). L'échantillonnage a été réalisé suivant la taille (0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 5 ; 6 et 10 litres) et les marques des bouteilles. En outre, l'effet du mode de

stockage des bouteilles sur la migration des contaminants potentiels dans l'eau embouteillée a été aussi évalué. Pour cela, des bouteilles de cinq marques différentes parmi lesquelles quatre marques sont libanaises et une marque française de taille 1 L, 1,5 L et 2 L ont été recueillies en deux exemplaires et divisés en deux groupes équivalents. Le premier groupe a été stocké pendant 5 mois à l'obscurité à une température moyenne de 20°C et le deuxième groupe a été stocké en plein air et sous le soleil à une température moyenne de 35°C. Par ailleurs, une série de bouteilles de 17 marques différentes (13 marques libanaises, 3 marques françaises et une marque française embouteillée en verre) de taille 0,5 L, 0,75 L, 1 L et 2 L ont été recueillies en deux exemplaires et divisées en deux groupes équivalents. Le premier groupe a été conservé au frigo à 4°C jusqu'au moment de l'analyse, le deuxième groupe a été analysé après conservation à l'étuve à 40°C pendant 10 ou 20 jours, pour une évaluation de la qualité de l'eau à la date d'expiration des bouteilles. L'exposition de 10 jours à 40°C a été fixée à partir des dispositions de la directive [97/48/CEE]. Ces conditions de contact sont établies pour la réalisation des essais de migration pour des matériaux en matière plastique qui dans leur usage courant auront une durée de contact avec l'aliment supérieure à 24h. A partir de la migration à 10 jours, on peut prévoir la migration à 360 jours (1 an) en multipliant la concentration (J_{10}) \times 6. Afin d'étudier la cinétique de la migration durant les 10 jours dans l'étuve à 40°C, 5 échantillons de taille 0,5 L du même lot sont sélectionnés, parmi lesquels 4 échantillons ont été incubés à 40°C. Après le premier jour à l'étuve une bouteille a été prélevée et analysée et cette opération a été répétée au quatrième, au septième et au dixième jour.

Une bouteille en PET de contenance 0,5 L, fournie par une industrie d'eau minérale après son soufflage et avant son remplissage a été récupérée et une bouteille en verre a servi de témoin. Ces deux bouteilles ont été remplies dans nos laboratoires avec de l'eau ultra pure et conservées à 40°C pendant 20 jours.

Il est important de noter que les bouteilles retirées de l'étuve ont été conservées dans le frigo à 4°C au moins 24 h avant leur ouverture, Ceci permet de minimiser le risque de perdre les aldéhydes.

4 MÉTHODES POUR L'ANALYSE DES PHTALATES DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES PAR GC-FID ET CONCENTRATION PAR SPME

La méthodologie analytique suivie pour cette partie consiste à réaliser une microextraction en phase solide par une fibre en PDMS/DVB (65 μm) des phtalates étudiés et à les analyser par chromatographie en phase gazeuse couplée à un détecteur FID. Cette technique sera validée suivant la norme Afnor [NF T 90-210, 2009] après une optimisation des conditions de la SPME par la méthodologie de surfaces de réponse et à l'aide d'un plan d'expérience. Par la suite cette méthode sera appliquée à un lot d'échantillons dans différentes conditions de stockage et provenant de différentes origines.

4.1 Préparation des solutions pour l'analyse des phtalates

Une solution mère de 500 mg.L^{-1} d'un mélange des 8 phtalates (DMP, DEP, DIBP, DBP, BBP, DEHA, DEHP, DOP) a été préparée dans 50 mL de méthanol, puis une dilution de celle-ci a été faite dans 100 mL d'EUP pour obtenir une solution intermédiaire de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ensuite cinq solutions filles ont été préparées à partir de la solution intermédiaire dans 50 mL d'EUP, de concentrations 3, 6, 9, 12 et $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour la validation de la méthode et une solution de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ utilisée pour établir le plan d'expérimentation pour l'optimisation de la SPME.

Une solution mère de 500 mg.L^{-1} de l'étalon interne, le benzoate de benzyl, a été préparée dans 50 mL méthanol, puis une dilution de celle-ci a été faite dans 100 mL d'EUP pour obtenir une solution intermédiaire de $500 \mu\text{g.L}^{-1}$.

Les solutions mères ont été conservées à froid (4°C) et renouvelées chaque deux semaines. Les solutions intermédiaires et filles ont été préparées le jour de l'analyse. Pour la validation, les solutions mères, intermédiaires et filles ont été préparées à chaque jour d'analyse.

Les vials pour la SPME de contenance 20 mL ont été préparés en ajoutant une masse précise de chlorure de sodium sur 10 mL de l'échantillon ou sur des solutions filles standards du mélange des phtalates et de $180 \mu\text{L}$ d'étalon interne prélevés de la solution intermédiaire correspondante à ce produit. Ainsi la concentration de l'étalon interne dans le vial sera de $9 \mu\text{g.L}^{-1}$.

4.2 Analyse des phtalates par GC-FID

L'analyse chromatographique en phase gazeuse a été réalisée sous les conditions suivantes: désorption de la fibre à une température de 250°C, (température 10 à 20°C au dessous de la température de dégradation de la fibre) en mode splitless avec un temps d'ouverture de la vanne de fuite de 6 min, temps nécessaire pour désorber tous les composés ; débit de phase mobile 1 mL.min⁻¹ ; programme de température de la colonne 70°C pendant 1 min suivi d'une pente de 20°C.min⁻¹ jusqu'à 300°C et d'un plateau de 3min à 300°C ; détection à une température de 300°C.

4.3 Optimisation de l'extraction par SPME

Pour notre étude, la fibre PDMS/DVB (65 µm) a été sélectionnée comme support d'extraction puisqu'elle a été identifiée dans la bibliographie (voir chapitre 2, paragraphe 3.3) comme la fibre la plus adaptée pour l'extraction des phtalates.

Les facteurs opératoires à maîtriser pour avoir une meilleure extraction par SPME sont : volume dans le vial ; agitation ou sans agitation ; pourcentage du sel ; mode d'extraction : HS ou immersion ; temps d'équilibre ; temps d'extraction ; température d'extraction ; température de désorption ; temps de désorption.

Dans cette étude un volume de 10 mL de solution à analyser dans un vial de 20 mL a été choisi.

L'agitation de la matrice aura peu d'effet pour les composés très volatils, par contre, l'agitation améliore l'obtention de l'équilibre des composés qui ont une grande affinité pour le polymère de la fibre mais une faible volatilité [BURGOT, G. et PELLERIN, F., 2003]. Comme nos composés sont des composés semi-volatils, l'agitation a été utilisée.

L'ajout du sel augmente la force ionique de la solution aqueuse et de cette manière, elle peut favoriser le transfert des analytes neutres à partir de l'échantillon vers la fibre, surtout pour les analytes qui ont une grande solubilité dans l'eau. Mais l'ajout du sel peut être une source de contamination qui pourrait fausser les résultats puisqu'ils sont vendus dans des pots en plastiques. Pour réduire la contamination éventuelle, les sels ont été placés à l'étuve à 200°C pendant 8h avant son utilisation. La quantité du sel ajouté est un paramètre à optimiser entre 0 et 0,3 g.mL⁻¹, sachant que cette valeur maximale est suffisante pour saturer le milieu.

Les deux modes d'extraction (espace de tête ou immersion) ont été évalués pour les 8 phtalates étudiés. Pour cela, une solution d'étalon de nos 8 phtalates avec l'étalon interne à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ a été préparée. Nous préparons ensuite 12 vials dans lesquels nous ajoutons 10 mL de la solution préparée précédemment et 1,5 g de chlorure de sodium. 6 vials ont été utilisés pour l'extraction en mode HS et les 6 autres pour le mode immersion. Les 12 analyses ont été faites dans les conditions suivantes : avec agitation, temps d'équilibre 10 min, temps d'extraction 30 min, température d'extraction 60°C , température de désorption 250°C et temps de désorption 5 min. Pour chaque mode d'extraction un blanc système a été réalisé (il s'agit de lancer l'acquisition sur le GC-FID sans rien injecter afin de contrôler l'absence des phtalates dans le septum, le liner, la colonne et le gaz vecteur) ainsi qu'un blanc de fibre (il s'agit de désorber la fibre dans l'injecteur du GC à 250°C pendant 5 min avant une extraction sur la fibre). Un blanc d'EUP a été réalisé, en suivant la même procédure d'extraction que pour les étalons afin de contrôler l'absence de contamination pendant la procédure d'extraction des échantillons. Tous ces blancs sont réalisés à chaque jour d'analyse et lors de chaque changement des conditions de l'extraction. Les valeurs de concentration dans les échantillons sont calculées après soustraction des surfaces de l'échantillon de la surface du blanc d'EUP.

Le temps d'équilibre a été fixé à 10min.

Le temps d'extraction dépend du niveau d'agitation, du coefficient de distribution du composé entre le revêtement et l'échantillon et de l'épaisseur de la phase polymérique. Le temps d'extraction des composés les moins volatils peut être réduit significativement par agitation de la phase aqueuse, par réduction du volume de l'échantillon et par augmentation de la température d'extraction. Ainsi le temps et la température d'extraction sont des paramètres à optimiser entre 10 et 90 min pour le temps et entre 30 et 90°C pour la température. Les bornes inférieures et supérieures des facteurs salinité, temps et température d'extraction ont été choisies d'après des études précédentes sur l'optimisation de l'extraction des phtalates, réalisées par différents auteurs.

La température de désorption dans l'injecteur du GC a été fixée à 250°C . Le temps de désorption sera considéré optimal quand on observe le même blanc de fibre après la désorption qu'avant l'extraction.

Les facteurs salinité, temps et température d'extraction nécessitent une optimisation statistique par la méthodologie des surfaces de réponse à l'aide d'un plan d'expérience

constitué par 3 facteurs afin de connaître en n'importe quel point du domaine expérimental d'intérêt la valeur d'une ou de plusieurs réponses expérimentales conduisant ainsi au point de fonctionnement optimal.

Le choix d'un plan nécessite une connaissance des facteurs étudiés et du type d'expériences. Dans notre cas, nous nous intéresserons aux plans composites à faces centrées qui sont les plus utilisées pour l'optimisation des méthodes chromatographiques spécialement pour la détermination des conditions critiques des facteurs expérimentaux lors de l'optimisation des étapes d'extraction [BEZERRA, M.A. et al., 2008], [FERREIRA, S.L.C. et al., 2007].

Dans ce type de plans, le domaine expérimental est un domaine cubique, chaque facteur nécessite 3 niveaux qui sont -1, 0, et 1. Ces plans sont utilisés dans le cas où l'on ne connaît aucun point de fonctionnement du dispositif, le domaine expérimental est limité par un carré, ce qui donne la possibilité de trouver les optima qui se situent à côté des valeurs extrêmes des facteurs (ce qui n'est pas possible dans un domaine sphérique). Les sommets du domaine sont des combinaisons avec les valeurs -1 et 1 des facteurs d'entrée. Un domaine sphérique est utilisable en général dans le cas où l'on connaît un point de fonctionnement du dispositif, c'est-à-dire là où l'optimum recherché peut-être trouvé, ce point est en général le centre du domaine sphérique. Dans le cas où l'on n'a aucune idée sur la localisation des optima recherchés, un plan dans un domaine cubique est recommandé. Les optima peuvent alors se trouver sur des niveaux extrêmes des facteurs d'entrée [KHODER, K., 2011].

Le plan d'expérimentation présenté dans le tableau 3-3 est obtenu par NemrodW version 2000-D (logiciel chimiométrie). Le plan est constitué de 20 expériences dont 6 répétitions au centre du domaine.

Tableau 3-3 : Plan d'expérience pour l'optimisation de la SPME

N° expériences	Température d'extraction (°C)	Temps d'extraction (min)	Salinité (g.mL ⁻¹)
1	30	10	0
2	90	10	0
3	30	90	0
4	90	90	0
5	30	10	0,3
6	90	10	0,3
7	30	90	0,3
8	90	90	0,3
9	30	50	0,15
10	90	50	0,15
11	60	10	0,15
12	60	90	0,15
13	60	50	0
14	60	50	0,3
15	60	50	0,15
16	60	50	0,15
17	60	50	0,15
18	60	50	0,15
19	60	50	0,15
20	60	50	0,15

4.4 Validation de la méthode d'analyse des phtalates

L'analyse des phtalates par SPME-GC-FID a été validée selon la même norme qui a servi pour la validation des aldéhydes : Afnor [NF T 90-210, 2009]. Une gamme d'étalonnage dans l'EUP a été préparée. Elle est composée de cinq niveaux : 3, 6, 9, 12 et 15 µg.L⁻¹ avec l'étalon interne benzoate de benzyl à 9 µg.L⁻¹. Cette gamme a été réalisée sur 5 jours consécutifs.

Les mêmes tests statistiques ont été effectués pour vérifier la linéarité, la stabilité de la répétabilité, et pour chercher les valeurs aberrantes. L'écart maximal admis a été augmenté à

25% puisqu'on utilise la technique SPME connu pour une faible reproductibilité. La limite de quantification choisie est $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour tous les phtalates.

Un contrôle intra-série a été réalisé pour chaque série d'échantillons. Ce contrôle consiste à préparer une solution de contrôle de concentration à $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'EUP des 8 phtalates avec l'étalon interne à $9 \mu\text{g.L}^{-1}$. Ces solutions sont intercalées entre les séries d'échantillons. La concentration expérimentale calculée ne doit pas s'écarter de 25% de la valeur théorique, afin de valider la série.

4.5 Collecte des échantillons pour l'analyse des phtalates

Les analyses sur les échantillons ont été faites après la vérification de l'absence d'effet mémoire sur la fibre en faisant des blancs de fibre. Toutes les solutions ont été injectées deux fois et un blanc a été réalisé toutes les 6 injections.

61 échantillons d'eau embouteillée dans du PET et quatre échantillons embouteillés dans du verre ont été collectées du marché libanais entre Mars 2011 et Juin 2012. L'échantillonnage a été réalisé suivant la taille (0,33 ; 0,5 ; 0,75 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 5 ; 6 et 10 litres) et les marques des bouteilles. En outre, l'effet du mode de stockage des bouteilles sur la migration des contaminants potentiels dans l'eau embouteillée a été aussi évalué. Pour cela, des bouteilles en provenance de 13 marques différentes parmi lesquelles huit marques sont libanaises, quatre marques sont françaises et une marque est française embouteillée en verre de taille 0,33 L, 0,5 L, 0,75 L, 1 L, 1,5 L et 2 L ont été recueillies en deux exemplaires et divisés en deux groupes équivalents. Le premier groupe a été stocké pendant 5 mois à l'obscurité à une température moyenne de 20°C et le deuxième groupe a été stocké en plein air sous le soleil à une température moyenne de 35°C . Par ailleurs, une série de bouteilles provenant de 12 marques différentes (8 marques libanaises, 3 marques françaises et une marque française embouteillée en verre) de tailles 0,5 L, 0,75 L, et 1 L ont été recueillies en deux exemplaires et divisées en deux groupes équivalents. Le premier groupe a été conservé dans le frigo à 4°C jusqu'au moment de l'analyse, le deuxième groupe a été analysé après conservation à l'étuve à 40°C pendant 10 jours ou 20 jours pour une évaluation de la qualité de l'eau à la date d'expiration des bouteilles.

Une bouteille en PET de contenance 0,5 L, fournie par une industrie d'eau minérale est récupérée après son soufflage et avant son remplissage. Elle a été remplie dans nos laboratoires par de l'eau ultra pure et conservée à 40°C pendant 20 jours.

Les bouteilles enlevées de l'étuve ont été aussi conservées au frigo à 4°C au moins 24 h avant leur utilisation afin de diminuer le risque de perdre les phtalates.

4.6 Analyse d'un échantillon choisi au hasard par SPME-GC-MS

L'analyse des phtalates a été réalisée sur un chromatographe en phase gazeuse de type Agilent technologie 6890 N. Les composés sont séparés dans une colonne capillaire DB-1, de 30 m de longueur, 0,25 mm de diamètre interne, et de 0,25 µm d'épaisseur du film. Cette colonne a été reliée à un spectromètre de masse de type Agilent MS : 5975 B inert MSD.

L'analyse sur GC-MS a été réalisée suivant les mêmes conditions de l'analyse sur GC-FID avec la modification suivante : le programme de température de la colonne commence à 70°C pendant 1 min et augmente jusqu'à 280°C avec une pente de 20°C.min⁻¹ suivi d'un palier de 3 min à 280°C. Pour le spectromètre de masse : la température de la source a été fixée à 230°C, la température de la ligne de transfert à 280°C, l'énergie des électrons à 70 eV, en mode Scan : balayage entre 50 et 550 uma.

5 MÉTHODES POUR L'ANALYSE DES BTEX ET DU STYRÈNE DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES

Dans un premier temps, l'analyse par HS-GC-FID et l'analyse par HS-trap-GC-FID ont été évaluées, et finalement la validation de la méthode HS-trap-GC-FID a été réalisée suivant la norme Afnor [NF T 90-210, 2009]. La méthode HS-trap-GC-FID a ensuite été appliquée à un lot d'échantillons pris dans différentes conditions de stockage et provenant de différentes marques et origines.

5.1 Préparation des solutions pour l'analyse des BTEX et du styrène

Une solution mère de 5000 mg.L⁻¹ d'un mélange des BTEX et du styrène a été préparée dans 10 mL de méthanol, puis une dilution de celle-ci a été faite dans 250 mL d'EUP pour

obtenir une solution intermédiaire de 5 mg.L^{-1} . Ensuite les solutions filles ont été préparées à partir de la solution intermédiaire dans 50 mL d'EUP.

Une solution mère de 5000 mg.L^{-1} de l'étalon interne le fluorobenzène a été préparée dans 10 mL méthanol, puis une dilution de celle-ci a été faite dans 250 mL d'EUP pour obtenir une solution intermédiaire de 5 mg.L^{-1} .

Les solutions mères ont été conservées à froid (4°C) et renouvelées chaque semaine. Les solutions intermédiaires et filles ont été préparées le jour de l'analyse. Pour la validation les solutions mères, intermédiaires et filles ont été préparées à chaque jour d'analyse.

Les vials pour l'HS et l'HS-Trap de contenance 22 mL ont été préparés en ajoutant 3 g de chlorure de sodium avec 10 mL de l'échantillon auxquels on ajoute $180 \mu\text{L}$ de l'étalon interne.

5.2 Analyse des BTEX et du styrène sur HS-GC-FID

En premier temps, une optimisation des conditions du GC a été réalisée afin d'obtenir une meilleure séparation des 7 composés. Une optimisation des conditions de l'HS a été effectuée afin d'obtenir la limite de détection la plus basse avec la meilleure efficacité possible. L'optimisation sur HS a été faite en mode isocratique à une température de 60°C pendant 12 min pour les 2 composés benzène et toluène. L'optimisation a inclus les paramètres suivants : débit du split ($15, 50, 150 \text{ mL.min}^{-1}$), durée de l'injection ($0,1 ; 0,08 ; 0,04 \text{ min}$), pression du HS ($15, 30 \text{ psi}$), salinité ($0 ; 0,1 ; 0,2 ; 0,3 \text{ g.mL}^{-1}$), température du four du HS ($65, 85^{\circ}\text{C}$), temps du chauffage ($5, 10, 20 \text{ min}$) et volume dans le vial ($5, 10 \text{ mL}$).

Ainsi l'analyse des BTEX et du styrène sur l'HS-GC-FID a été réalisée sous les conditions suivantes : pour le GC-FID, la température de l'injecteur et du détecteur étaient de 250°C , injecteur en mode split avec un débit total de 20 mL.min^{-1} . La colonne a été maintenue à une pression constante égale à 5 psi . Le programme de température de la colonne commence à 40°C pendant 1min et augmente jusqu'à 130°C avec une pente de $8^{\circ}\text{C.min}^{-1}$ (les composés ont été séparés en 13 min). Pour l'HS, les vials ont été remplis à moitié d'un volume de 10 mL de l'échantillon à doser et 3 g du chlorure de sodium ont été ajoutés. Le vial a été chauffé à une température de 85°C pendant 10 min. La température de la seringue et de la ligne du transfert ont été respectivement de 120 et de 130°C . Avant l'injection, le vial a été pressurisé pendant 1,5 min via l'aiguille, puis l'échantillon gazeux a été injectée pendant une durée de

0,08 min dans la colonne de chromatographie à travers la ligne de transfert. La durée du retrait de la seringue a été fixée à 0,2 min, la pression du HS a été fixée à 15 psi.

5.2.1 Validation de la méthode d'analyse des BTEX et du styrène par HS-GC-FID

L'analyse des BTEX et du styrène par HS-GC-FID a été validée selon la norme Afnor [NF T 90-210, 2009]. Une gamme d'étalonnage dans l'EUP a été préparée. Elle est composée de six niveaux : 5, 20, 50, 100, 500, et 1200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ avec l'étalon interne fluorobenzène à 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Cette gamme a été réalisée sur 5 jours consécutifs. L'écart maximal admis a été fixé à 10%.

Un blanc de vial et un blanc d'EUP ont été réalisés, en suivant la même procédure d'extraction que celle appliquée pour les étalons afin de contrôler l'absence de contamination dans les vials et pendant l'exécution de la procédure d'extraction des échantillons.

5.3 Analyse des BTEX et du styrène par HS-trap-GC-FID

Les conditions d'analyse en HS Trap ont été les mêmes qu'en HS pour les paramètres du GC sauf que la pression a été augmentée de 5 psi à 7 psi et la température initiale de la colonne a été diminuée de 40°C à 35°C. Pour l'HS, la température de l'aiguille entrant dans le vial du HS-trap a été diminuée de 120°C à 95°C et le vial a été chauffé avec agitation. Le chargement du trap a été fait à froid (40°C) et la désorption à 280°C avec un split de 15 mL.min^{-1} . Les phases pressurisation et chargement du trap ont été répétées 4 fois avant la désorption. La pressurisation a été faite à 20 psi. Un dry purge à 40°C pendant 5 min a été réalisé avant la désorption et un trap hold à 280°C pendant 5 min a été programmé après la désorption.

5.3.1 Validation de la méthode d'analyse des BTEX et du styrène par HS-trap-GC-FID

Pour la validation de la méthode, une gamme d'étalonnage a été préparée pour les 7 composés BTEX et styrène. Elle est composée de cinq niveaux : 3, 6, 9, 12 et 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$, avec un étalon interne le fluorobenzène à 9 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Cette gamme a été réalisée sur 4 jours consécutifs. La limite de quantification choisie a été fixée à 3 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour tous les aromatiques. L'écart maximal admis a été de 10%.

5.3.2 Collecte des échantillons pour l'analyse des BTEX et du styrène par HS-trap-GC-FID

Les analyses sur les échantillons ont été faites après la vérification de l'absence d'effet mémoire en faisant des trap tests. Toutes les solutions ont été injectées deux fois et un blanc a été réalisé toutes les 6 injections.

28 échantillons d'eau embouteillée (volume 0,5 L) dans du PET ont été collectées sur le marché libanais, entre Mai 2010 et Mars 2011. Les échantillons ont été analysés au sein de leur date de validité. En outre, trois échantillons ont été stockés pendant 5 mois en plein air sous le soleil à température moyenne de 35°C. Par ailleurs, 11 échantillons du même lot ont été incubés à 40°C pendant 10 jours et chaque jour un échantillon a été retiré et analysé.

Une bouteille en PET de contenance 0,5 L, fournie par une industrie d'eau minérale et une bouteille en verre ont été remplies dans nos laboratoires avec de l'eau ultra pure et conservée à 40°C pendant 10 jours.

Les bouteilles retirées de l'étuve ont systématiquement été conservées au frigo à 4°C pendant 24 h avant de les ouvrir afin d'éviter le risque de perdre les aromatiques.

6 MÉTHODE POUR LE SCREENING DES COV DANS LES BOUTEILLES EN PET ET DANS L'EAU EMBOUTEILLÉE PAR HS-TRAP-GC-MS

L'objectif du screening a été de connaître les composés organiques volatils présents dans la bouteille et ayant donc un risque de migration vers l'eau minérale, au delà des composés déjà abordés dans cette étude.

L'analyse sur HS-trap-GC-MS a été réalisée suivant les mêmes conditions de l'analyse sur HS-trap-GC-FID avec les modifications suivantes : le programme de température de la colonne commence à 40°C pendant 1 min et augmente jusqu'à 250°C avec une pente de 8°C.min⁻¹ suivi d'un palier de 1 min à 250°C. Le vial a été préalablement chauffé à 140°C pendant 30 min et la température de l'aiguille a été fixée à 160°C, la température de la ligne de transfert a été augmentée à 210°C, la pression en tête de la colonne a été fixée à 20 psi et la pression du vial à 25 psi. Pour l'analyse du PET, le dry purge a été désactivé. Pour le spectromètre de masse : la température de la source a été fixée à 210°C, la température de la

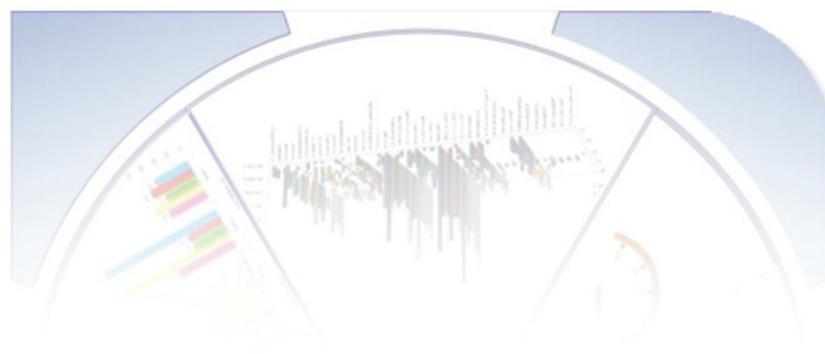
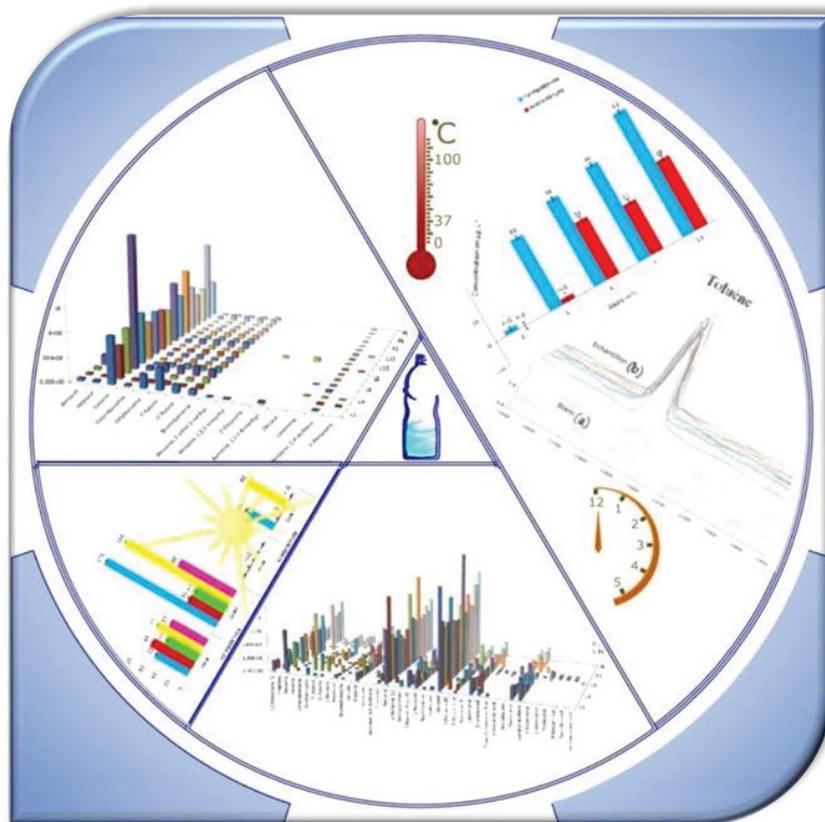
ligne de transfert à 230°C, l'énergie des électrons à 70 eV, le voltage du multiplicateur d'électrons à 398 eV, en mode Scan : balayage entre 45 et 400 uma, la durée du balayage (scan) a été fixée à 0,2 sec et le temps intermédiaire entre 2 balayages est fixé à 0,1 sec. Les spectres de masse obtenus pour chaque pic chromatographique sélectionné ont été soumis à une reconnaissance spectrale avec la bibliothèque des spectres NIST (National Institute of Standards and Technology).

Des bouteilles en provenance de 17 marques différentes (11 marques libanaises et 6 françaises) de taille 0,5 L et 1 L ont été analysées au sein de leur date de validité. Pour l'analyse du contenant en PET, les échantillons ont été en contact avec de l'eau et nous les avons vidés pour pouvoir analyser l'emballage. Les bouteilles ont été coupées en paillettes et 2 à 3 g ont été insérées dans les vials. Chaque marque est analysée 2 ou 3 fois, 2 marques Libanaises sont répétées 5 fois et un blanc est réalisé toutes les 6 injections. Une étude en fonction de la température de chauffe a été réalisée avec 3 marques : 2 Libanaises et 1 Française. L'échantillon a été chauffé à 50, 80, 110, 140 et 170°C pendant 30 min afin de trouver la température à laquelle on est capable d'extraire le plus grand nombre de composés.

Une analyse thermogravimétrique a été faite pour une marque afin de connaître la température de dégradation du PET (30 mg de la bouteille ont été chauffés de 25 à 600°C à 5°C.min⁻¹).

PARTIE III

Résultats et Discussions



CHAPITRE 4

Analyse des aldéhydes dans les eaux embouteillées par HPLC-UV-VIS.

Ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus de l'analyse des aldéhydes dans les eaux embouteillées par HPLC-UV-VIS après leur conversion en dérivés d'hydrazones, ce qui permet leur rétention et facilite leur détection. Il débute par la présentation des droites d'étalonnage des standards d'hydrazones qui serviront à la détermination du rendement de la réaction de dérivatisation. Après nous montrerons les différents résultats des blancs obtenus. Ensuite, l'optimisation de la réaction de dérivatisation sera abordée en montrant les résultats obtenus de l'étude de l'influence du pH du milieu, du temps de la réaction, du mode avec ou sans agitation, du pourcentage de l'acétonitrile dans le milieu, de la température du milieu, et de la quantité du réactif ajoutée sur le rendement de la réaction. Par la suite, les rendements de l'extraction liquide-liquide et de l'extraction sur phase solide des hydrazones ainsi que les rendements totaux seront exposés. Après l'optimisation, les résultats de la validation de la méthode d'analyse des aldéhydes seront présentés. Enfin les résultats de l'analyse des échantillons sous différentes conditions de stockage seront exposés.

1 SÉPARATION DES STANDARDS D'HYDRAZONES

Le mélange des 3 hydrazones a été préparé dans un mélange ACN/H₂O 60:40 (v/v). Le blanc système de l'appareil HPLC-UV-VIS (injection de la phase mobile) a été exempt des analytes étudiés. Le blanc de la verrerie a présenté un pic de très faible intensité dans la zone de sortie du solvant qui n'interfère pas avec les analytes étudiés. Dans le blanc d'eau ultra pure, quelques pics ont été observés aux temps de rétention respectifs de la DNPH, du FA, de l'AA et un pic inconnu qui n'interfère pas avec les analytes d'intérêt (figure 4-1). Les pics correspondants au FA et de l'AA ont des aires inférieures à celles des LQ visées (20 µg.L⁻¹) et en outre ils présentent des aires répétables.

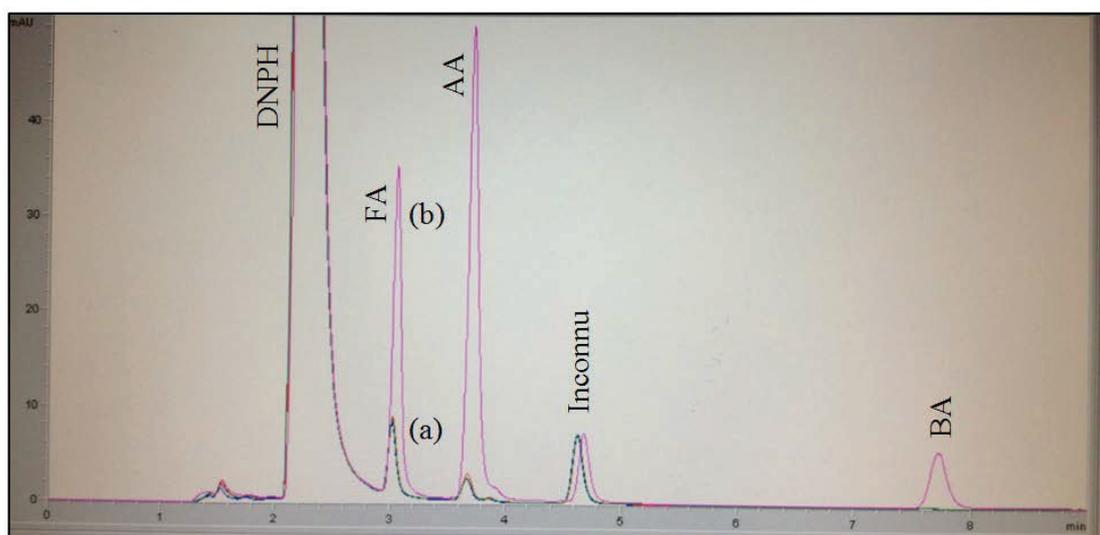


Figure 4-1 : Chromatogramme de 3 répétitions d'EUP (a) et d'un étalon à 20 µg.L⁻¹ (b)

Ces résultats nous ont permis de construire une gamme d'étalonnage avec des concentrations allant de 1 µg.L⁻¹ à 10 mg.L⁻¹ pour le FA-DNPH, et l'AA-DNPH et de 1 µg.L⁻¹ à 5 mg.L⁻¹ pour le BA-DNPH (figure 4-2).

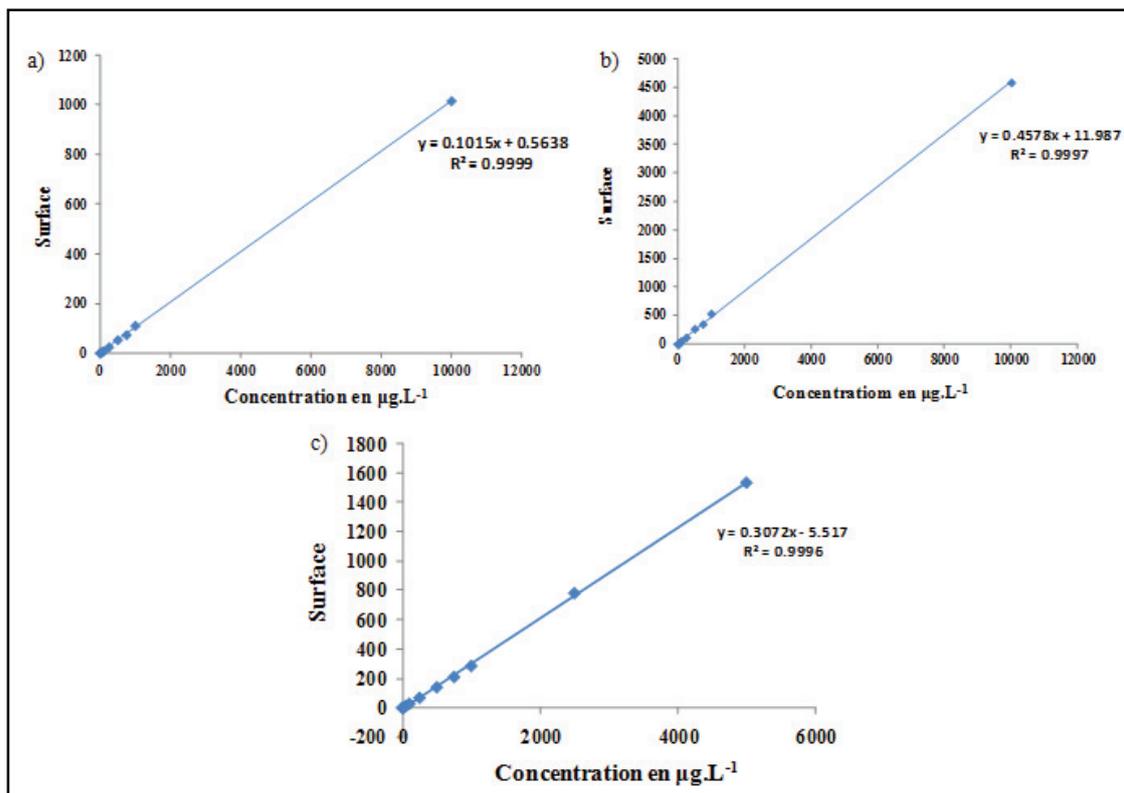


Figure 4-2 : Droites d'étalonnages des hydrazones : phase mobile ACN/H₂O (65:35), débit 1 mL.min⁻¹, colonne XDB-C₁₈ dp=5 μm , L=15 cm, UV 360 nm pour le FA-DNPH et l'AA-DNPH et 380 nm pour le BA-DNPH, Vinj=20 μL (a) : FA-DNPH, b) AA-DNPH, c) BA-DNPH)

2 OPTIMISATION DE LA RÉACTION DE DÉRIVATISATION

L'effet du pH du milieu, du temps de la réaction, du mode d'agitation, du pourcentage d'acétonitrile dans le milieu, de la température et de la quantité du réactif ajouté sur le rendement de dérivatisation ont été étudiés et seront présentés dans les prochaines sections.

L'effet du mode d'agitation (avec ou sans) et de la sonication, n'ont révélé aucune amélioration sur les rendements de la réaction.

2.1 Influence du pH du milieu sur le rendement de la réaction

L'étude de l'effet du pH sur le rendement de dérivatisation a été évaluée en réalisant plusieurs expériences à différents pH allant de 0,3 à 8, dans les conditions suivantes : temps de

dérivatisation 2 h, température ambiante, 1 mg.mL^{-1} de DNPH dans l'acétonitrile et sans agitation.

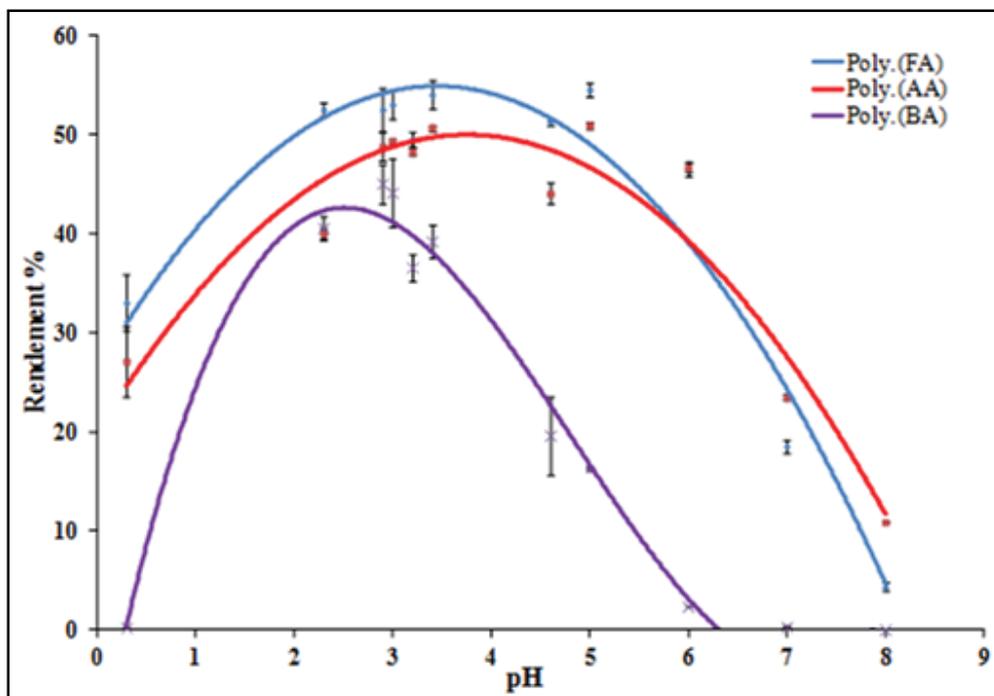


Figure 4-3 : Etude de l'effet du pH sur le rendement de dérivatisation

(Temps de dérivatisation 2h, température ambiante, 1 mg.mL^{-1} de DNPH dans l'acétonitrile, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions)

Les résultats ont montré que le rendement de la dérivatisation est optimal à pH 3,4 pour les trois aldéhydes (figure 4-3). Au pH acide inférieur à 2, les rendements diminuent dramatiquement et sont négligeables pour le benzaldéhyde. Une diminution semblable dans les rendements est observée lorsque la réaction se produit dans des conditions alcalines pH 8. Comme le groupe amine de la DNPH réagit avec les groupes carbonyle des aldéhydes, le pH devrait être fixé à une valeur plus élevée que le pKa de la DNPH qui est 2,2 afin de permettre la conversion des aldéhydes en hydrazones dérivés (figure 3-1). Même avec le pH optimal 3,4 la dérivatisation n'a pas été quantitative pour tous les analytes avec des valeurs moyennes de 39% (benzaldéhyde), 50% (acétaldéhyde) et 54% (formaldéhyde).

Avec la structure la plus simple et le moins d'effet stérique, le formaldéhyde est facilement dérivé avec le DNPH. Lorsque l'hydrogène est remplacé par des donneurs d'électrons tels que le méthyl (acétaldéhyde) ou le phényle (benzaldéhyde), le groupe carbonyle devient plus stable à l'addition nucléophile du groupe NH_2 . En conséquence, les

rendements de dérivation diminuent en corrélation avec l'efficacité du groupe donneur d'électron.

2.2 Influence du temps de la réaction sur le rendement de la réaction

Le temps de la réaction est un autre paramètre qui a été testé afin d'améliorer les rendements, parce qu'il est bien connu que la cinétique de la réaction de dérivation pourrait être faible. La dérivation des aldéhydes avec la DNPH a été réalisée avec des temps de réaction de 15 min, 1 h, 2 h, 6 h, et 24 h, dans les conditions suivantes : température ambiante, 1 mg.mL^{-1} de DNPH dans l'acétonitrile, sans agitation et pH 3,4.

Les résultats obtenus ont montré que l'équilibre a été atteint après 1 h de réaction (figure 4-4). Ainsi, les faibles valeurs du rendement de dérivation pour les aldéhydes ne sont pas liées à un temps non suffisant de la réaction puisqu'après 1 heure de réaction, le maximum de conversion a été considéré comme atteint. Le temps de 2 h a été maintenu pour la suite de l'étude et ceci pour plus de sécurité.

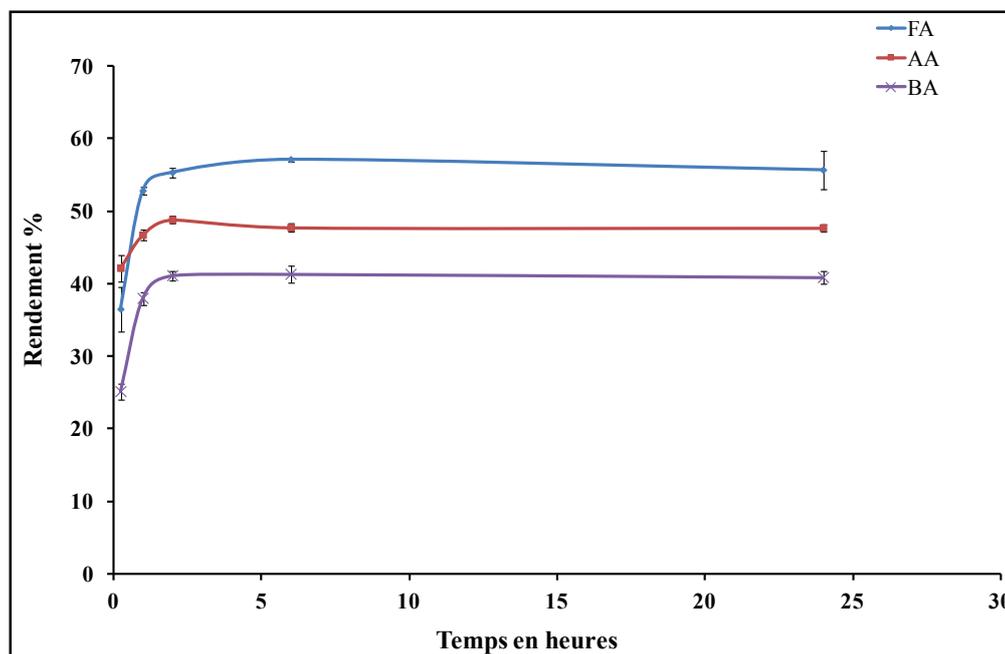


Figure 4-4 : Etude de l'effet du temps de la réaction sur le rendement de dérivation (pH 3,4, température ambiante, 1 mg.mL^{-1} de DNPH dans l'acétonitrile, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions)

2.3 Influence du pourcentage d'acétonitrile dans le milieu sur le rendement de la réaction

La DNPH est solubilisée dans l'acétonitrile et le pourcentage de ce solvant organique dans le milieu réactionnel est essentiel pour permettre une bonne solubilité de la DNPH. Les rendements ont été évalués pour différents pourcentages d'acétonitrile de 0 (DNPH dans l'acide chlorhydrique) et jusqu'à 5% (DNPH dans l'ACN) v/v dans les conditions suivantes : temps de dérivation 2 h, température ambiante, 1 mg.mL⁻¹ de DNPH, sans agitation et pH 3,4.

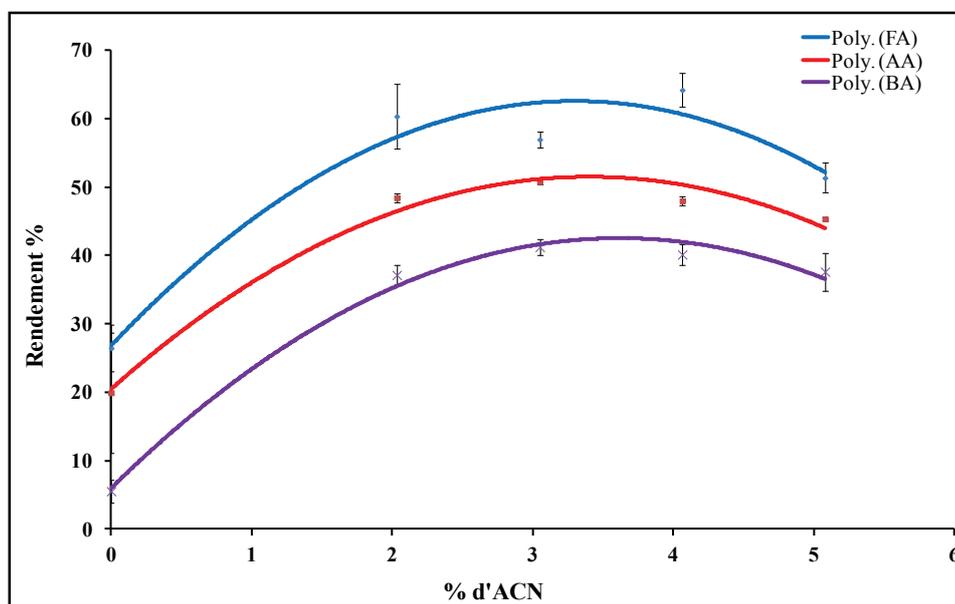


Figure 4-5 : Etude de l'effet du pourcentage de l'ACN sur le rendement de dérivation (pH 3,4, temps de dérivation 2h, température ambiante, 1mg.mL⁻¹ de DNPH dans l'ACN, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions)

Les résultats obtenus ont montré qu'un minimum de 2% est nécessaire pour obtenir un rendement acceptable (figure 4-5). L'introduction davantage d'acétonitrile dans l'échantillon n'a pas amélioré sensiblement les rendements de la réaction, bien que la figure 4-5 montre un pourcentage optimal de 3% d'ACN. Sachant que ce dernier dans le milieu réactionnel utilisé, correspond à une préparation du DNPH dans 60:40 ACN/H₂O. Ainsi cette proportion de 3% ACN a été adoptée pour le reste de l'étude. A signaler qu'un pourcentage élevé de solvant

organique est un inconvénient pour la plus grande rétention des dérivés formés sur une cartouche SPE C₁₈.

2.4 Influence de la température sur le rendement de la réaction

En général, lorsque la température augmente, la vitesse d'une réaction chimique augmente et l'état d'équilibre peut être modifié. Pour cette raison, la dérivation a été réalisée dans une large gamme de température de 0 à 60°C dans les conditions suivantes : temps de dérivation 2 h, 1 mg.mL⁻¹ de DNPH dans l'acétonitrile, sans agitation et un pH 3,4.

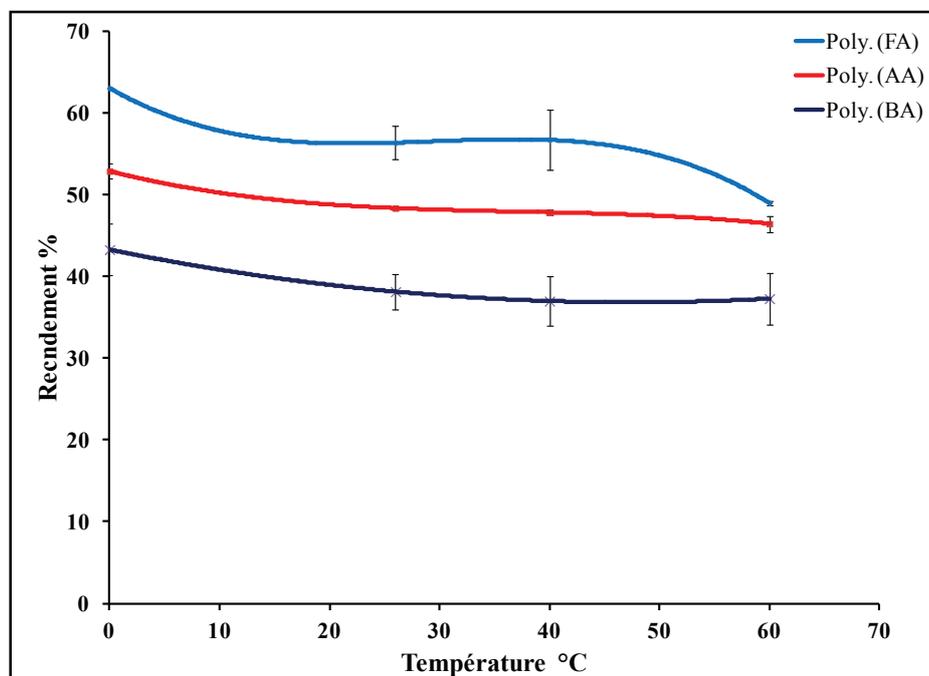


Figure 4-6 : Etude de l'effet de la température sur le rendement de dérivation (pH 3,4, temps de dérivation 2h, 1mg.mL⁻¹ de DNPH dans l'acétonitrile, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions)

Les résultats ont montré que les rendements les plus élevés ont été obtenus à basse température (0°C) avec des valeurs moyennes atteignant 63, 53 et 43% respectivement pour le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le benzaldéhyde (figure 4-6) Pour le reste de l'étude, les réactions de dérivation ont été effectuées à froid à 0°C.

2.5 Influence de la quantité du réactif ajouté sur le rendement de la réaction

L'influence de la quantité du réactif a été étudiée en faisant varier la concentration de la solution de DNPH ajoutée de 0,1 à 2 mg.mL⁻¹ dans les conditions suivantes : temps de dérivation 2h, température 0°C, sans agitation et pH 3,4.

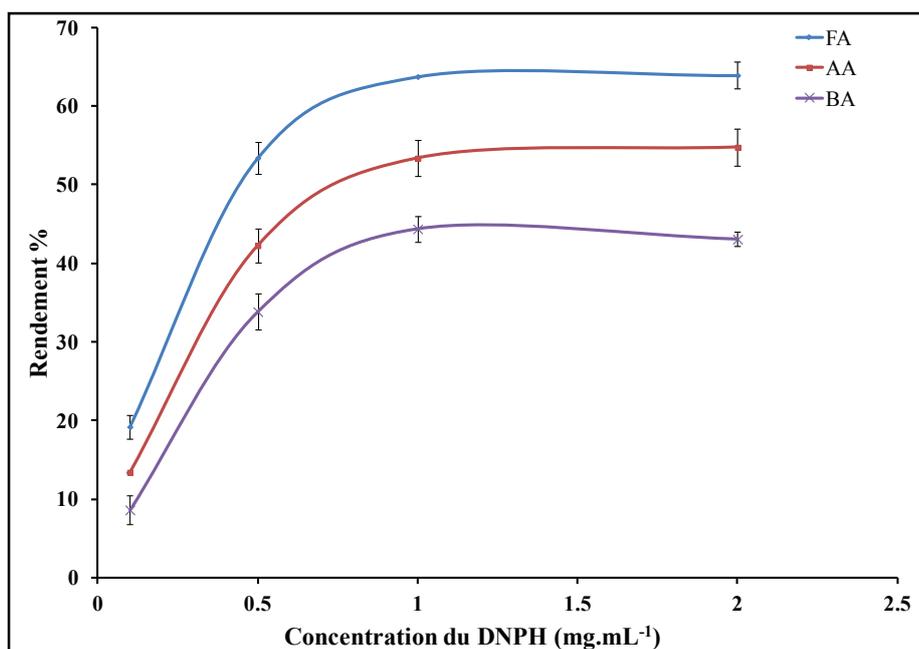


Figure 4-7 : Etude de l'effet de la concentration du réactif DNPH sur le rendement de dérivation (pH 3,4, temps de dérivation 2h, température 0°C, sans agitation, les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions)

Les résultats (figure 4-7) montrent qu'au-delà de 1 mg.mL⁻¹ du DNPH le rendement est stable. Nous choisissons une valeur de 2 mg.mL⁻¹ pour promouvoir l'évolution de cette réaction vers la formation d'hydrazones et pour avoir un excès de DNPH même avec des concentrations plus élevées en aldéhydes.

Ainsi les rendements obtenus avec les conditions retenues pour la suite de l'étude (temps 2 h, sans agitation, température 0°C, 2 mg.mL⁻¹ de DNPH dans l'ACN/H₂O (60:40), pH 3,4) sont 64, 54 et 45% respectivement pour le FA, l'AA et le BA.

3 ÉTUDE DU RENDEMENT DE L'EXTRACTION DES HYDRAZONES

Après la dérivatisation des aldéhydes en hydrazones, ces dernières ont été concentrées par extraction liquide - liquide et par SPE. Pour le calcul du rendement de l'extraction une solution préparée dans 100 mL d'EUP et composée par les trois standards d'hydrazones à 500 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le FA-DNPH, à 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour l'AA-DNPH et à 5 $\mu\text{g.L}^{-1}$ pour le BA-DNPH a été réalisée en suivant la même procédure que celle appliquée pour les échantillons. Le tableau 4-1 résume les valeurs des rendements avec les écarts types obtenus par les deux techniques pour 3 répétitions.

Tableau 4-1: Comparaison des rendements et des écarts types entre l'ELL et la SPE pour n = 3

Composés	ELL	SPE
FA-DNPH	93 ($\sigma = 6$)	84 ($\sigma = 5$)
AA-DNPH	88 ($\sigma = 5$)	90 ($\sigma = 3$)
BA-DNPH	98 ($\sigma = 10$)	85 ($\sigma = 3$)

On peut constater que pour des rendements presque similaires, les écarts types en SPE sont plus faibles qu'en extraction liquide - liquide. L'extraction liquide - liquide consomme d'autre part beaucoup de temps et nécessite l'utilisation d'une grande quantité de solvants organiques qui nuisent à l'environnement, qui sont coûteux et toxiques. Par ailleurs, la SPE est une technique qui permet d'envisager l'automatisation de l'extraction.

Ainsi le rendement total du processus de traitement préanalytique (dérivatisation + extraction SPE) est de 53% pour le formaldéhyde, 47% pour l'acétaldéhyde et de 37% pour le benzaldéhyde avec un écart maximal de 8% pour 3 répétitions.

4 RÉSULTATS DE LA VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DES ALDÉHYDES

La démarche de validation a été identique pour les 3 aldéhydes. Les tests appliqués ont été limités à la gamme d'étalonnage et aux limites de quantification. À titre d'exemple seule la validation de l'étalonnage du formaldéhyde est présentée dans l'annexe 7. Les valeurs de surfaces des étalons dans le fichier de validation sont les surfaces moyennes pour deux

injections dans le système HPLC-UV-VIS. Dans l'annexe 8, seule la validation de la LQ du formaldéhyde est présentée, étant donné que la démarche est identique pour les 2 autres molécules.

Ainsi les résultats de la validation des 3 aldéhydes ont montré une bonne répétabilité intermédiaire avec des écarts types relatifs (RSD) de moins de 6% pour tous les aldéhydes, (tableau 4-2). Les droites de calibration ont montré une bonne linéarité ($r^2 > 0,999$), dans la gamme comprise entre 20 et 900 $\mu\text{g.L}^{-1}$, l'étalonnage étant pondéré en $1/X$ en raison de la répartition inégale des niveaux de la gamme. Les valeurs de recouvrements obtenues varient de 92% valeur minimale pour le benzaldéhyde à 106% valeur maximale pour les trois aldéhydes.

Tableau 4-2 : Performance de la méthode HPLC pour la détermination des aldéhydes

Analytes	Matrice	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Domaine de Linéarité ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	r^2 (n=25)	Recouvrement %	RSD % (n=5)
Formaldéhyde		20	20 – 900	0.999	95 – 106	4
Acétaldéhyde	Eau	20	20 – 900	0.999	96 – 106	4
Benzaldéhyde	Ultra pure	20	20 – 900	0.999	92 – 106	6

La méthode de dérivation des aldéhydes par le DNPH après concentration par SPE a donc été validé (annexe 9) et permettra la détermination de ces contaminants dans l'eau potable embouteillée, à l'égard du règlement US-EPA.

Les rendements du dopage des eaux minérales dopées à des concentrations de l'ordre de 400 $\mu\text{g.L}^{-1}$ sont 55, 48 et 36% respectivement pour le FA, l'AA et le BA. Par comparaison entre les rendements obtenus avec de l'eau ultra pure et ceux obtenus dans des eaux minérales on remarque que les rendements d'extraction ne sont pas altérés en présence de l'eau minérale, traduisant ainsi l'absence d'effet de matrice.

Le contrôle intra-série pour les 3 aldéhydes à 20 et 200 $\mu\text{g.L}^{-1}$ montre que les concentrations expérimentales calculées n'ont pas variés de plus de 10% par rapport à la valeur théorique (figure 4-8).

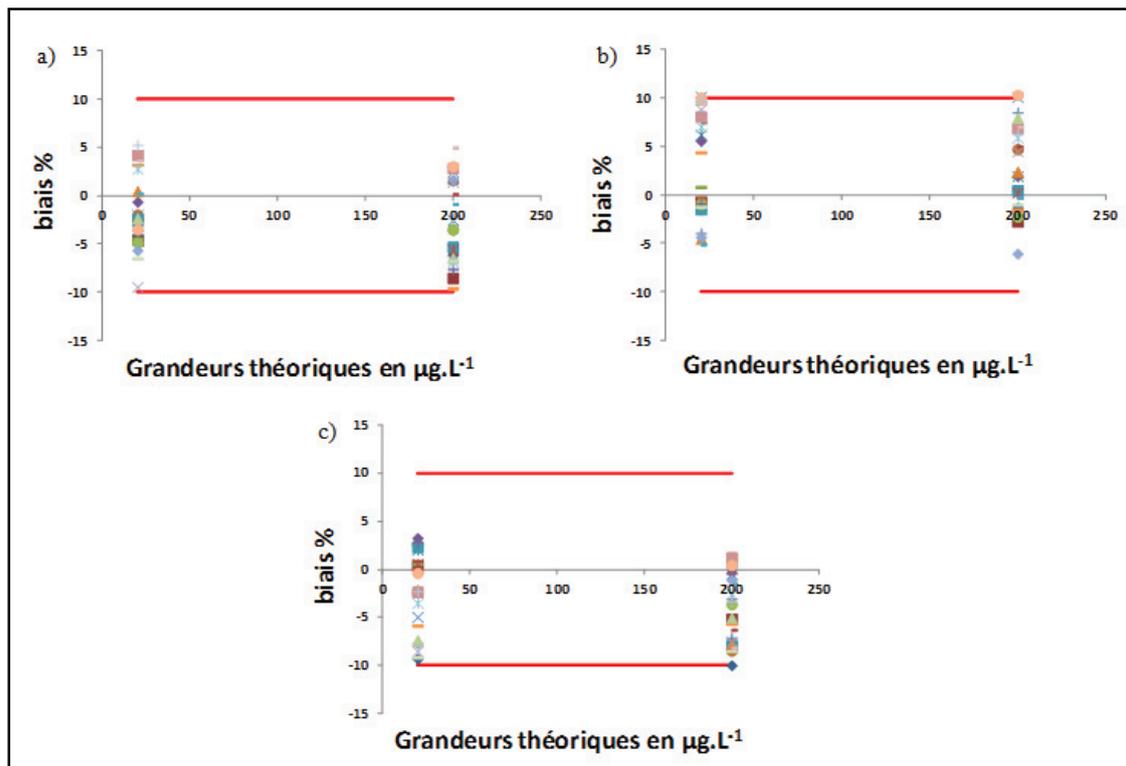


Figure 4-8 : Profil d'exactitude du contrôle intra-série pour les aldéhydes: a) FA b) AA c) BA

5 ANALYSE DES ALDÉHYDES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU MINÉRALE EMBOUTEILLÉE

Tous les échantillons ont été dérivés à deux reprises, et un blanc avec deux étalons de 20 et 200 µg.L⁻¹ ont été analysés pour chaque jour d'analyse. Les concentrations reportées dans l'annexe 5 sont les moyennes des concentrations de deux répétitions.

Le tableau 4-3 résume les résultats de l'analyse de 58 échantillons.

Tableau 4-3 : Résultats de l'analyse des aldéhydes dans 58 échantillons d'eau minérale embouteillée.

Origine	Matériau	Nombre	0,5L - 0,75L			1L - 1,5L - 2L			5L - 6L - 10L						
			Nombre d'échantillons			Nombre d'échantillons			Nombre d'échantillons						
Taille de l'échantillon			µg.L ⁻¹			µg.L ⁻¹			µg.L ⁻¹						
Niveau de concentration			N.D	< LOQ	< LMA	Concentration	N.D	< LOQ	< LMA	Concentration	N.D	< LOQ	< LMA	Concentration	
Libanaise	PET	50	Formaldéhyde	15	6	2	61 et 26	15	2	0	< LOQ	10	0	0	N.D
			Acétylaldéhyde	18	5	0	< LOQ	17	0	0	N.D	8	2	0	< LOQ
			Benzaldéhyde	23	0	0	N.D	17	0	0	N.D	10	0	0	N.D
Française	PET	7	Formaldéhyde	2	0	0	N.D	5	0	0	N.D	N.A	N.A	N.A	N.A
			Acétylaldéhyde	0	2	0	< LOQ	0	5	0	< LOQ	N.A	N.A	N.A	N.A
			Benzaldéhyde	2	0	0	N.D	5	0	0	N.D	N.A	N.A	N.A	N.A
Verre	Verre	1	Formaldéhyde	1	0	0	N.D	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
			Acétylaldéhyde	1	0	0	N.D	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
			Benzaldéhyde	1	0	0	N.D	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A

N.D : non détecté, N.A : non analysé, LOQ : limite de quantification, LMA : limite maximale admise

50 bouteilles sont en PET et d'origine Libanaise et 8 bouteilles d'origine Française parmi lesquelles une bouteille est en verre, les 7 autres sont en PET. Parmi les 50 bouteilles, 23 bouteilles ont un volume de 0,5 L. L'analyse du contenu de ces 23 bouteilles a montré qu'aucune trace de benzaldéhyde n'a été détectée, mais le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ont été détectés respectivement dans 8 et 5 échantillons. Parmi les 8 échantillons contaminés avec le formaldéhyde, 2 ont été quantifiées à des concentrations respectives de 61 et 26 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Lors de l'analyse des 17 bouteilles de taille 1 à 2 L, aucune trace d'acétaldéhyde et de benzaldéhyde n'a été détectée tandis que le formaldéhyde a été détecté mais non quantifié dans 2 échantillons.

Pour les 10 bouteilles de taille 5 à 10 L, seul l'acétaldéhyde a été détecté dans 2 échantillons à une concentration toutefois inférieure à la LQ.

L'analyse des bouteilles Françaises embouteillées en PET a montré que seul l'AA a été détecté dans les 7 échantillons à une concentration inférieure à la LQ. Tandis que l'analyse de la bouteille en verre n'a montré aucune trace de ces 3 aldéhydes.

La figure 4-9 illustre la détection du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde dans la source 16B.p avec un stockage de 20 jours à 4°C (annexe 10).

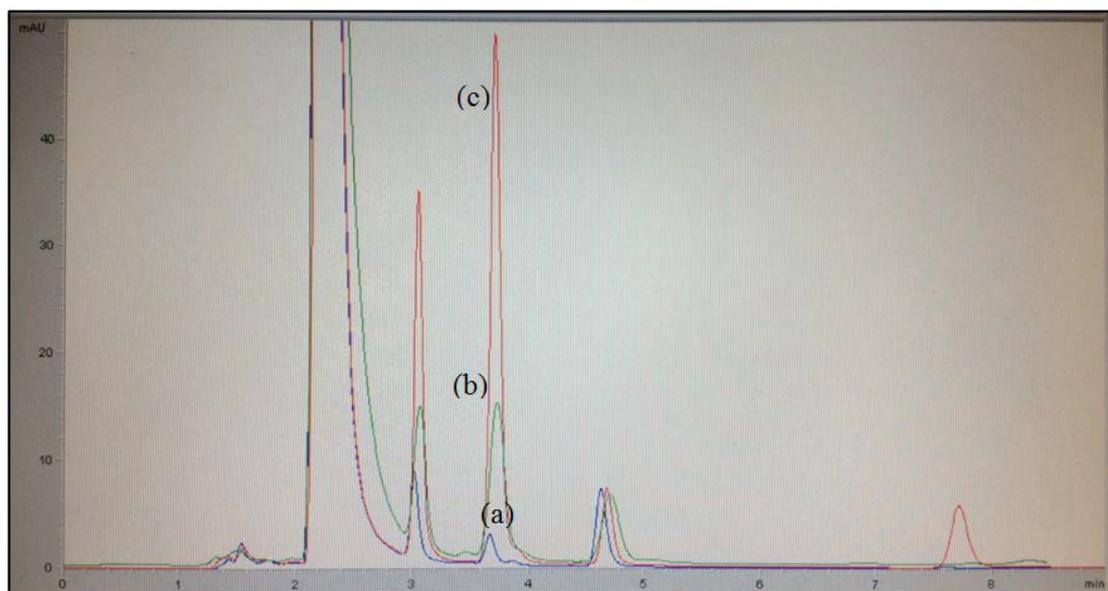


Figure 4-9 : Chromatogramme du blanc (a), de la source 16B.p (b), de l'étalon 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (c).

Les concentrations du FA et de l'AA dans l'eau embouteillée en PET sont similaires à celles fréquemment quantifiées dans d'autres pays (annexe 3) : Japon [MUTSUGA, M. et al., 2006], Pologne [NAWROCKI, J. et al., 2002] et [DABROWSKA, A. et al., 2003], Taiwan [TSAI, C.F. et al., 2003], Suisse [WEGELIN, M. et al., 2001], Pays-Bas [LINSSEN, J. et al., 1995]. Par contre pour le BA, à notre connaissance, aucune étude de migration n'a été auparavant rapportée et ceci peut être dû à son faible risque de migrer, puisque le BA a une structure et une masse moléculaire élevée.

Ainsi, cette étude fournit une garantie de la sécurité de l'eau minérale embouteillée au Liban, vis-à-vis des 3 aldéhydes étudiés et sans aucun risque d'exposition humaine. Les résultats expérimentaux de migration des aldéhydes potentiellement présents dans le PET vers l'eau pour le FA, l'AA et du BA au cours de l'exposition à une température de 40°C, et de l'exposition aux rayons solaires seront présentées dans les prochaines sections.

5.1 Effet de la température et du temps sur la migration des aldéhydes

5 bouteilles ayant même numéro de lot et issues d'une même marque choisies au hasard sur le marché libanais (source 7A.p), parmi lesquelles 4 bouteilles ont été incubées à 40°C et une seule analysée immédiatement et sans incubation. Pour les aldéhydes étudiés, seuls le FA et l'AA ont été détectés dans les 5 échantillons (0 à 10 jours). La concentration du formaldéhyde a été inférieure à la LQ au jour 0, a augmenté jusqu'à 30 $\mu\text{g.L}^{-1}$ au premier jour de stockage à 40°C pour atteindre 52 $\mu\text{g.L}^{-1}$ après 10 jours d'incubation (figure 4-10). L'AA n'a pas été détecté dans la bouteille non incubée (0 jour), et a été détecté mais non quantifié après le premier jour à l'étuve à 40°C. Sa concentration a augmenté jusqu'à 24 $\mu\text{g.L}^{-1}$ au quatrième jour à l'étuve pour arriver à une concentration de 29 $\mu\text{g.L}^{-1}$ au dixième jour. Dans notre étude, la température et le temps ont un effet crucial sur la migration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

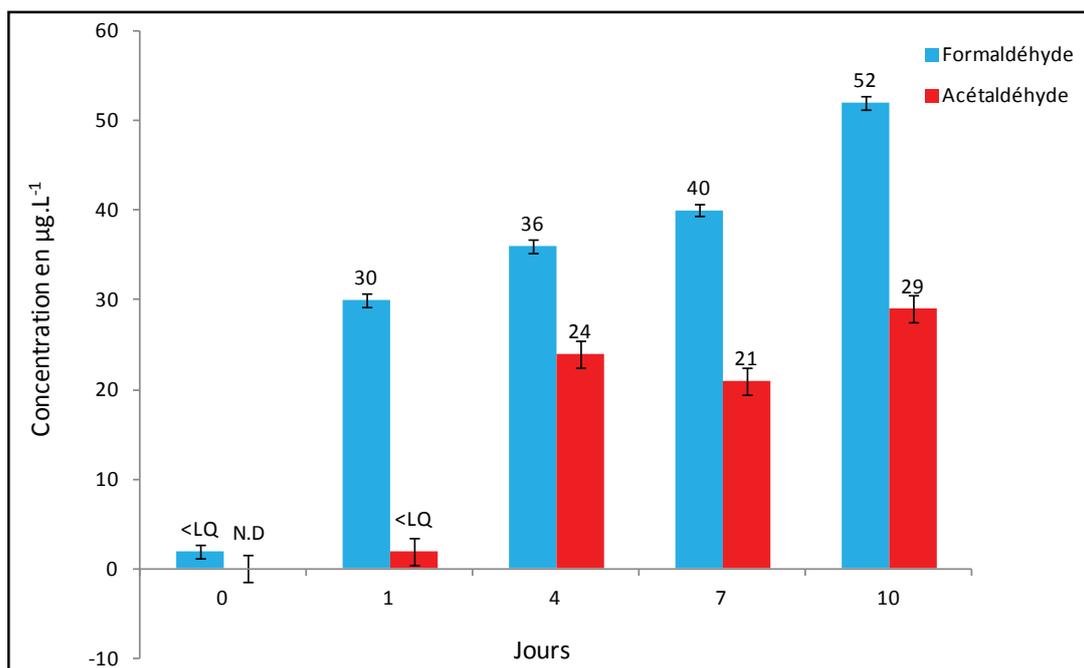


Figure 4-10 : Effet de la température 40°C et du temps (0 à 10 jours) sur la migration des aldéhydes (les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions)

Les valeurs obtenus sont supérieures à celle trouvées par certains auteurs [ASHBY, R., 1988] et [CERETTI, E. et al., 2010] et qui ont montré des concentrations d'acétaldéhyde dans l'eau plate respectivement inférieures à 15 et 2 µg.L⁻¹ avec les mêmes conditions d'exposition (10 jours à 40°C) mais pas forcément avec la même qualité de matériau PET (annexe 3). Par contre pour le formaldéhyde, à notre connaissance, aucune autre étude de migration dans les mêmes conditions d'exposition n'a été auparavant rapportée. Pour les autres études concernant la migration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde, l'inter-comparaison s'avère donc très difficile en raison des conditions de migration très différentes.

5.2 Effet de l'exposition solaire sur la migration des aldéhydes

Les résultats de l'analyse des échantillons stockés pendant 5 mois à l'obscurité avec une température moyenne de 20°C et pour ceux stockés en plein air sous le soleil avec une température moyenne de 35°C ne montrent pas de migration du benzaldéhyde. Une présence importante du formaldéhyde et d'acétaldéhyde a été déterminée dans les échantillons exposés à

la lumière solaire (figure 4-11). Quatre échantillons (deux de chaque groupe 6C.m et 7D.m) n'ont pas montré une variation significative de la concentration du formaldéhyde. Pourtant l'analyse des trois autres échantillons dans chaque groupe a montré une augmentation significative de la concentration de ce contaminant. Par ailleurs, l'augmentation de la concentration de l'acétaldéhyde dans les échantillons d'eau a été quantifiée dans deux échantillons sur les cinq exposés au soleil (5B.m et 9C.m). Ainsi, l'acétaldéhyde, qui n'a pas été quantifié dans les échantillons lorsque le stockage a été effectué dans l'obscurité devient quantifiable dans ces deux échantillons après l'exposition au soleil pour atteindre des teneurs voisines de 50 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Ces teneurs sont considérées comme voisine du seuil d'apparition d'odeur et du goût dans les eaux embouteillées et qui est situé entre 20 et 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$.

Les deux échantillons (6C.m et 7D.m) qui ne présentent pas de variation de la concentration des aldéhydes peuvent être rapportés à la qualité du PET, malgré si elles appartiennent à deux marques différentes. Cependant les autres échantillons soumis au même condition présentent une augmentation plus ou moins importante du FA et de l'AA. Ceci nous permet de constater qu'une relation entre la qualité du PET et la migration des aldéhydes peut avoir lieu [OZLEM, K.E., 2008].

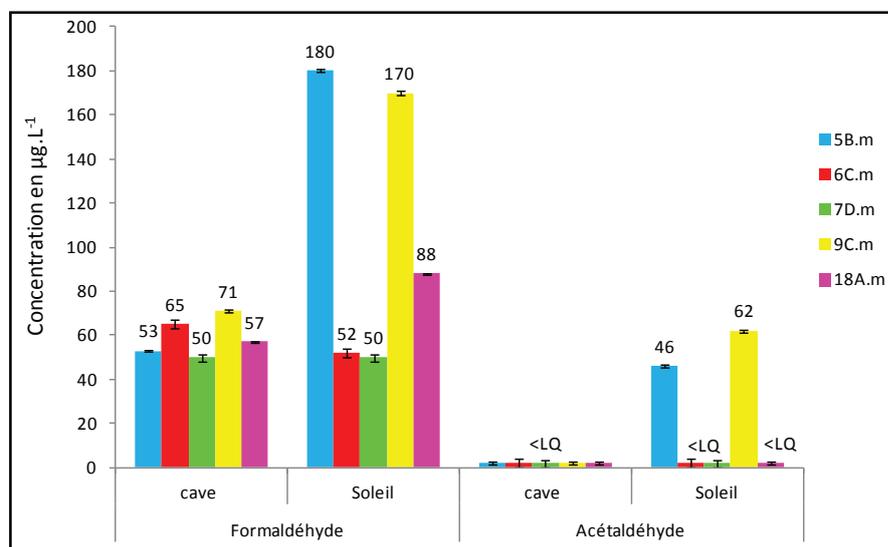


Figure 4-11 : Effet de l'exposition solaire pendant 5 mois avec une température moyenne de 35°C sur la migration des aldéhydes (les barres d'erreurs correspondent aux écarts types entre 2 répétitions)

Les résultats de cette étude concernant la migration du FA et de l'AA dans l'eau minérale au bout de 5 mois d'exposition au soleil et à 35°C ne correspondent pas aux résultats obtenus par [WEGELIN, M. et al., 2001] (annexe 3). Ces auteurs ont en effet rapporté que les concentrations de ces composés restent inférieures à 2 $\mu\text{g.L}^{-1}$ dans l'eau minérale après 126 jours d'exposition au soleil. L'intercomparaison avec d'autres auteurs [REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012] concernant la migration du FA et de l'AA s'avère difficile en raison des conditions de migration différentes.

5.3 Etude de vieillissement accéléré

Le tableau 4-4 présente l'étude d'analyse du contenu de 34 bouteilles parmi lesquelles 26 sont de marques Libanaises embouteillées en PET et 8 de marques Françaises, 6 eaux sont embouteillées dans du PET et 2 dans du verre. Les 34 bouteilles proviennent de 17 marques différentes recueillies en deux exemplaires et divisées en deux groupes équivalents. Le premier groupe a été analysé immédiatement et sans incubation et le deuxième groupe a été analysé après conservation à l'étuve à 40°C pendant 10 ou 20 jours suivant la durée restante avant la date d'expiration de la bouteille étudiée (1 ou 2 ans), pour une évaluation de la qualité de l'eau à la date d'expiration des bouteilles.

Les résultats du premier groupe n'ont pas montré une migration du benzaldéhyde dans les 17 bouteilles. Le FA a été détecté dans 2 marques Libanaises, avec une concentration quantifiable (26 $\mu\text{g.L}^{-1}$) pour une seule d'entre elles. D'autre part, l'AA a été détecté dans 2 marques Libanaises et dans les 3 marques Françaises embouteillées en PET mais à une concentration inférieure à la LQ de 20 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Par contre les aldéhydes n'ont pas été détectés dans la bouteille embouteillée en verre.

Pour les bouteilles incubées pendant 10 jours à 40°C, les résultats montrent qu'il n'y avait pas eu une migration du benzaldéhyde. En revanche, le FA a été détecté dans 4 marques Libanaises, 2 ont été quantifiées à une concentration de 20 et 22 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (annexe 10 source 7E.p et 10A.p). Ainsi les concentrations attendues après leurs dates d'expirations seront respectivement de 120 et 130 $\mu\text{g.L}^{-1}$. En outre, le FA a été détecté dans les 3 marques françaises embouteillées en PET mais toujours à une concentration inférieure à la LQ.

Tableau 4-4 : Etude de vieillissement accéléré

Origine	Matériau	Nombre	0 jours						Étude 10 jours à 40°C						Étude 20 jours à 40°C									
			Nombre d'échantillons			µg.L ⁻¹	Nombre d'échantillons			µg.L ⁻¹	Nombre d'échantillons			µg.L ⁻¹	Nombre d'échantillons			µg.L ⁻¹						
			N.D	< LOQ	< LMA	Concentration	N.D	< LOQ	< LMA	Concentration	N.D	< LOQ	< LMA	Concentration	N.D	< LOQ	< LMA	Concentration	N.D	< LOQ	< LMA	Concentration		
Libanaise	PET	26	Niveau de concentration																					
			Formaldéhyde	11	1	1	26	1	2	2	20 et 22	0	2	2	120 et 130	0	5	3	21, 41 et 46	0	5	3	130, 240 et 280	
			Acétaldéhyde	11	2	0	< LOQ	0	4	1	20	0	4	1	120	0	4	4	29, 32, 72 et 91	0	4	4	170, 190, 430 et 550	
			13	0	0	N.D	0	N.D	5	0	0	N.D	8	0	0	N.D	0	0	0	N.D	N.D			
Française	PET	6	Formaldéhyde	3	0	0	N.D	0	3	0	< LOQ	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	
			Acétaldéhyde	0	3	0	< LOQ	0	3	0	< LOQ	N.A	N.A	N.A	< LOQ	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	
			Benzaldéhyde	3	0	0	N.D	3	0	0	N.D	3	0	0	N.D	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A
Verre		2	Formaldéhyde	1	0	0	N.D	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	1	0	0	N.A	1	0	0	N.D	N.D	
			Acétaldéhyde	1	0	0	N.D	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	1	0	0	N.A	1	0	0	N.D	N.D
			Benzaldéhyde	1	0	0	N.D	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	N.A	1	0	0	N.A	1	0	0	N.D	N.D

N.D : non détecté, N.A : non analysé, LOQ : limite de quantification, LMA : limite maximale admise

Ainsi ce qui n'a pas été détecté dans le premier groupe devient détectable après 10 jours d'incubation. D'autre part, l'AA a été détecté dans les 5 marques Libanaises, une seulement a pu conduire à une quantification à une concentration de $20 \mu\text{g.L}^{-1}$ (la concentration attendue après sa date d'expiration est estimée à $120 \mu\text{g.L}^{-1}$). L'AA a été aussi présent dans les 3 marques Françaises embouteillées en PET, mais à une concentration inférieure à la LQ.

Pour les bouteilles incubées pendant 20 jours à 40°C , les résultats montrent qu'il n'y avait pas eu une migration du benzaldéhyde même après 20 jours d'incubation. Cependant, le FA et l'AA ont été présents dans toutes les bouteilles de marques Libanaises incubées pendant 20 jours. Pour le FA, 3 échantillons ont été quantifiés à une concentration de 21, 41 et $46 \mu\text{g.L}^{-1}$ (annexe 10 source 6D.p, 14B.p et 16B.p). Ainsi les concentrations attendues après leurs dates d'expirations seront respectivement 130, 240 et $280 \mu\text{g.L}^{-1}$. Pour l'AA, 4 échantillons ont été quantifiés à une concentration de 29, 32, 72 et $91 \mu\text{g.L}^{-1}$ (annexe 10 source 16B.p, 14B.p, 6D.p et 4C.p). Ainsi les concentrations attendues après leurs dates d'expirations seront respectivement 170, 190, 430 et $550 \mu\text{g.L}^{-1}$. Les aldéhydes ont été absents dans la bouteille en verre même après incubation de 20 jours à 40°C .

Les concentrations du FA estimées après 1 an ou 2 ans sont donc inférieures à la LMA ($900 \mu\text{g.L}^{-1}$). Toutefois, les concentrations d'acétaldéhyde trouvées dans les échantillons Libanaises après incubation ne sont pas négligeables et peuvent modifier les propriétés organoleptiques de l'eau. Elles sont à peu près 10 fois supérieures au seuil d'odeur et de goût dans les eaux embouteillées. Les échantillons français conditionnés dans du PET ne présentent pas des migrations quantifiables des aldéhydes même après incubation. Ceci peut être relié à la qualité du PET utilisé.

L'absence des aldéhydes dans l'eau conditionnée en verre confirme que la présence du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde est liée au matériau PET. Pour confirmer cette hypothèse, une expérience supplémentaire a été effectuée. Cette expérience consiste à conditionner de l'eau ultra pure préalablement analysée, dans une bouteille en verre et dans une bouteille en PET récupérée après son soufflage. Ces 2 bouteilles ont été incubées 20 jours à 40°C . L'analyse de ces 2 eaux a montré la présence de FA et de l'AA seulement dans l'eau conditionnée dans le PET.

Comme il était prévu, la dégradation du PET est accélérée par des facteurs externes tel que la température et les UV ce qui contribue à la formation et à la migration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde [NAWROCKI, J. et al., 2002]. Si la température d'incubation doit être portée à 60°C comme imposé par la nouvelle réglementation [10/2011], la migration sera plus importante en raison d'une température proche à la Tg du PET.

En résumé, Le dosage des aldéhydes dans l'eau a été effectué par dérivation avec la 2,4 dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH), suivie d'une étape de préconcentration sur une cartouche en C₁₈, puis séparation et quantification par HPLC-UV. La méthode a été validée conformément à la norme afnor NF T 90-210, 2009 avec une limite de quantification (LQ) égale à 20 µg.L⁻¹ valeur nettement inférieure à la LMA fixée par l'Agence de Protection Environnementale (EPA) qui est égale à 900 µg.L⁻¹ pour le formaldéhyde. L'analyse du contenu de 50 bouteilles en PET d'origine Libanaise a montré qu'aucune trace de benzaldéhyde n'a été détectée, mais le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ont été détectés respectivement dans 10 et 7 échantillons. Parmi les 10 échantillons contaminés avec le formaldéhyde, deux ont été quantifiées à une concentration maximale de 61 µg.L⁻¹. L'analyse des bouteilles Françaises embouteillées en PET a montré que seul l'AA a été détecté à une concentration inférieure à la LQ. Tandis que l'analyse de la bouteille en verre n'a montré aucune trace de ces 3 aldéhydes. Dans notre étude, la température et le temps ont montré un effet crucial sur la migration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. En outre une présence importante du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde a été déterminée dans les échantillons exposés à la lumière solaire. Concernant les concentrations du FA après l'exposition solaire, les valeurs ont été inférieures à la LMA, par contre pour l'acétaldéhyde les valeurs trouvées sont considérées comme voisine du seuil d'apparition d'odeur et du goût dans les eaux embouteillées qui est compris entre 20 et 40 µg.L⁻¹. L'estimation de la concentration à la date de péremption a montré que les concentrations du FA estimées après 1 an ou 2 ans ont été inférieures à la LMA. Cependant, les concentrations d'acétaldéhyde trouvées dans les échantillons issus de marques Libanaises après incubation à 40°C sont à peu près 10 fois supérieures au seuil d'odeur et de goût dans les eaux embouteillées et par conséquent sont capables de modifier les propriétés organoleptiques de l'eau. C'est pourquoi il serait intéressant de compléter cette étude par une analyse

sensorielle, capable de relier l'évolution de la concentration de l'AA aux modifications organoleptiques de l'eau minérale en question. Par contre les échantillons français conditionnés dans du PET ne présentent pas des migrations quantifiables des aldéhydes même après 10 jours d'incubation à 40°C. L'analyse de la bouteille en verre après 20 jours à 40°C n'a montré aucune trace de ces 3 aldéhydes. L'absence des aldéhydes dans l'eau conditionnée en verre confirme que la présence du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde est liée à la qualité du matériau en PET. Il sera donc recommandé de respecter les conditions de conservation de base: stockage à l'abri de la lumière et de la chaleur, conservation des bouteilles au réfrigérateur à 4°C, respect de la Date Limite d'Utilisation Optimale (DLUO) et transport dans des moyens fermés et climatisés.

CHAPITRE 5

Analyse des phtalates dans les eaux embouteillées par GC-FID et concentration par SPME.

Ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus pour l'analyse des phtalates dans les eaux embouteillées par SPME-GC-FID. Il débute par la présentation de la séparation des différents phtalates puis l'optimisation de l'extraction SPME par la méthodologie des surfaces de réponses sera abordée à travers des courbes d'iso-réponses pour chaque composé ainsi que des courbes de désirabilités. Par la suite, les résultats associés à la répétabilité de l'optimum seront exposés. Après l'optimisation, la méthode d'analyse des phtalates a été validée et les résultats de l'analyse des échantillons sous différentes conditions de stockage seront exposés.

1 SÉPARATION DES PHTALATES

Les 8 phtalates étudiés avec l'étalon interne ont été séparés avec une résolution supérieure à 2,17. Le blanc système de l'appareil GC-FID, qui consiste à lancer l'acquisition sur le GC-FID sans rien injecter, a présenté 3 pics de très faible intensité dans la zone des phtalates lourds mais qui n'interfèrent pas avec les analytes étudiés. Le blanc de fibre ne présente pas de composés interférant avec les analytes étudiés et le blanc du vial a présenté un chromatogramme qui ressemble au celui du blanc de fibre. Pour le blanc d'eau ultra pure, quelques pics ont été observés aux temps de rétention des phtalates étudiés à l'exception du DMP pour lequel aucun pic n'a été signalé, montrant la présence de ces contaminants dans l'eau utilisée mais avec des surfaces inférieures à celles des LQ visées ($3\mu\text{g.L}^{-1}$) (figure 5-1).

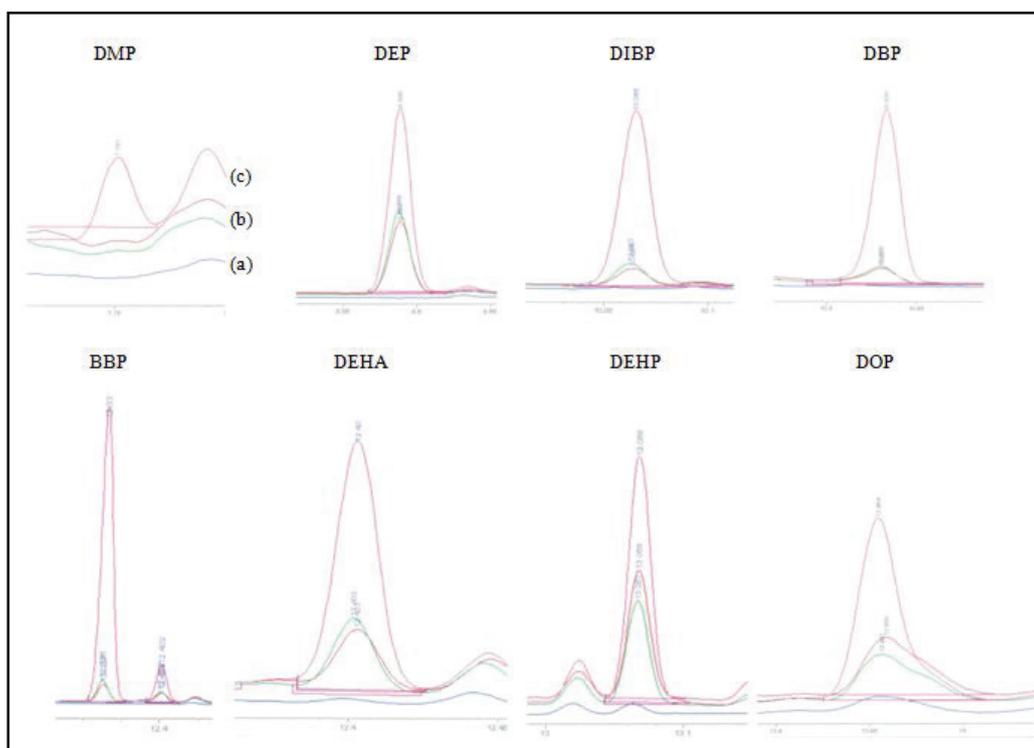


Figure 5-1 : Parties des chromatogrammes de blanc de fibre (a), de 2 répétitions d'EUP (b) et d'un étalon à $3\mu\text{g.L}^{-1}$ (c) pour les analytes d'intérêts.

2 OPTIMISATION DE L'EXTRACTION PAR SPME

Trois facteurs ont été sélectionnés pour l'optimisation de la SPME par un plan d'expérience : la concentration en sel, le temps et la température d'extraction. Par contre, le mode d'extraction utilisé et le temps de désorption de la fibre ont été optimisées par des expériences classiques.

Concernant l'extraction, le mode immersion a été choisi puisqu'il présente des valeurs de répétabilité inférieures qu'en mode HS (tableau 5-1).

Tableau 5-1 : Répétabilité en mode HS et immersion. (température de l'extraction 60°C, temps d'extraction 30 min, $C_{NaCl} = 0,15g.mL^{-1}$, temps de désorption 5 min, concentration $10\mu g.L^{-1}$, étalon interne benzoate de benzyl, $n = 6$)

Composés	RSD en mode HS (%)	RSD en mode immersion (%)
DMP	33	14
DEP	21	5
DIBP	14	9
DBP	17	16
BBP	33	23
DEHA	43	28
DEHP	47	25
DOP	44	24

Le temps de désorption de la fibre dans l'injecteur a été fixé à 6 min après optimisation, car il assure une désorption totale des analytes de la fibre.

Après avoir fixé le mode d'échantillonnage et le temps de désorption de la fibre SPME, l'optimisation des autres facteurs relatifs à l'extraction SPME, a été réalisée suivant la méthodologie des surfaces de réponses. Pour chaque contaminant les résultats obtenus, issus des 20 expériences exécutées (tableau 3-3), sont exposés dans le tableau 5-2.

Tableau 5-2 : Surfaces obtenues à partir du plan d'expérience (voir tableau 3-3).

N° d'exp	Réponses (surfaces obtenues)								
	DMP	DEP	EI	DIBP	DBP	BBP	DEHA	DEHP	DOP
1	0,8	1,7	8,7	8,8	12,3	36	7,8	8,4	3,2
2	1	3,9	35,3	33,9	45,2	115,6	22,1	34,3	21,1
3	2,6	10,4	84	68,8	93,9	275,4	34,3	36,4	14,6
4	2,1	8,5	169,6	145,4	206,3	676,4	113,5	212,8	93,1
5	0,94	1,4	4,7	2,6	5,6	10,7	9,1	2,4	3,1
6	3,3	6	19,1	15	14,6	41,7	5,4	6	10,5
7	6,9	9,6	30,3	14,5	16,9	42,3	6,6	8,3	5,5
8	7,3	38,7	138	125,3	105,2	284,7	39	57,6	48,5
9	3,4	6	21,7	21,1	27,6	89,3	10,2	15,2	29,4
10	2,7	14,2	74,2	61,8	73,7	305,7	38,8	53,8	38,5
11	3,7	10,7	35,4	38,8	30,5	57,7	5,4	9,5	6,9
12	10	38,2	159,7	139,9	133,3	409,2	20,6	30,6	22,1
13	2,2	10,4	96,7	77,3	110,2	355,9	29,3	44	23,8
14	8,4	14,7	43,8	40	31,3	81,1	10,5	14,8	13,6
15	6,5	20,5	87,7	66,3	67	160	12,9	18,8	10,9
16	4,5	10,8	41,3	29,7	37,8	147,8	12,5	18,3	15,8
17	4,9	11,3	40,3	25,8	38	181,7	14	19,4	13,9
18	6	19,8	88,9	60,5	63,5	177,1	19,2	23,4	14
19	5,8	17,4	76,9	54,3	55,9	164,5	16,1	23,9	15,8
20	5,6	17,6	79,6	55,7	58	161,2	19,2	24,8	14,5

Tous ces résultats en tant que surfaces ont été traitées par le logiciel NemrodW qui a permis, et ceci par des calculs spécifiques, d'obtenir les surfaces de réponses et les courbes d'iso-réponses pour chaque composé (annexe 11).

La figure 5-2 (a) représente la surface de réponse pour le DMP en fonction de deux variables qui sont la température et le temps d'extraction. Elle permet d'illustrer les variations de la réponse du DMP et d'identifier une zone du domaine expérimental dans laquelle la réponse est optimale. Cette zone se situe à une valeur maximale du facteur temps d'extraction, et à une valeur au centre pour le facteur température de l'extraction (60°C).

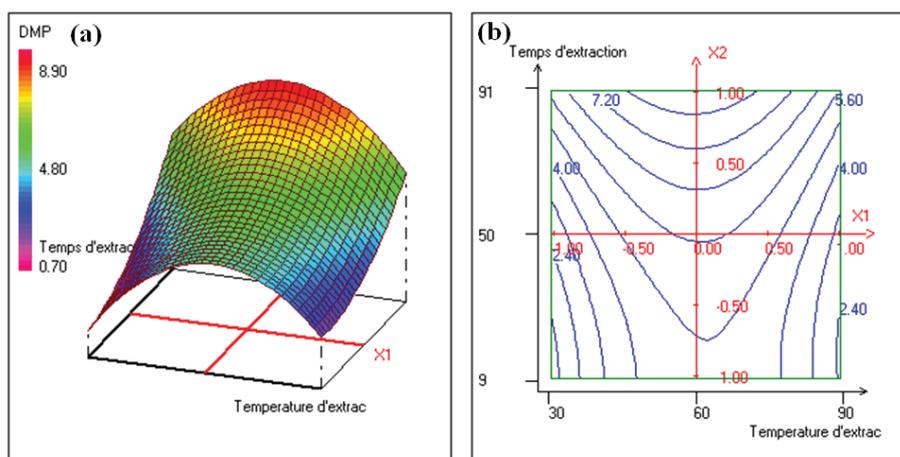


Figure 5-2 : (a) : surface de réponse du DMP en fonction de la température et du temps de l'extraction (b) : courbes d'iso-réponses du DMP en fonction de la température et du temps de l'extraction

La figure 5-2 (b) représente les courbes d'iso-réponses pour le DMP (en bleu) en fonction de deux facteurs d'entrée, température d'extraction (X1) et temps d'extraction (X2). Pour chaque courbe, nous avons la même réponse quelles que soient les conditions expérimentales.

A l'aide du plan d'expérience, nous avons ainsi déterminé 9 surfaces de réponses correspondantes aux 8 phtalates étudiés et à l'étalon interne utilisé. Cependant les coordonnées des optima pour chacune des surfaces de réponses obtenues ne sont pas identiques. Dans cette situation, il est nécessaire de trouver une zone de compromis acceptable pour les conditions expérimentales. Pour trouver cette zone, nous avons dans un premier temps défini les fonctions de désirabilité individuelle pour les neuf composés étudiés. Ensuite, l'ensemble des désirabilités individuelles est rassemblé en une seule désirabilité globale D. La valeur de D la plus élevée est obtenue dans les conditions où la combinaison des différentes réponses est globalement optimale (annexe 11 – Courbes de désirabilité en 2 et 3 dimensions).

Après avoir défini les fonctions de désirabilité individuelle et la fonction de désirabilité globale, les conditions optimales trouvées par le logiciel NemrodW sont les suivantes : temps d'extraction 90 min, température d'extraction 80°C et concentration en NaCl 0,11 g.mL⁻¹ avec une désirabilité globale de 0,89.

La répétabilité de l'extraction SPME de nos analytes a été vérifiée dans les conditions optimisées en réalisant 6 répétitions sur des solutions d'EUP dopées avec le mélange des étalons à $10 \mu\text{g.L}^{-1}$ (tableau 5-3).

Tableau 5-3 : Répétitions de l'optimum de la méthode SPME.

Composés	DMP	DEP	DIBP	DBP	BBP	DEHA	DEHP	DOP
RSD (%)	12	18	7	7	13	17	20	19

Une bonne répétabilité de l'optimum a été obtenue avec des RSD < 20% pour l'ensemble des analytes.

3 RÉSULTATS DE LA VALIDATION DE LA MÉTHODE D'ANALYSE DES PHTALATES

La démarche de validation a été identique pour les 8 phtalates. Les tests appliqués ont été limités à la gamme d'étalonnage et aux limites de quantification.

Ainsi les résultats de la validation ont montré une bonne linéarité ($r^2 > 0,99$), dans la gamme comprise entre 3 et $15 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DEP, le DIBP, le DBP, le BBP, le DEHA, le DEHP et le DOP en étalonnage interne et pour le DMP en étalonnage externe (tableau 5-4). Les valeurs de recouvrements obtenues varient de 60% valeur minimale pour le DEHA jusqu'à 165% valeur maximale pour le DOP. Les écarts types relatifs (RSD) sont inférieures à 20% pour le DMP, le DEP, le DIBP, le DBP, le BBP, et le DEHP et égales à 23 et à 25% respectivement pour le DEHA et le DOP.

Par la suite la méthode SPME-GC-FID a été validée pour tous les phtalates sauf pour le DEHA, le DEHP et le DOP (annexe 12). La non validité de la méthode pour ces 3 composés est reliée en majeure partie au mauvais recouvrement de leur analyse, mais aussi à la mauvaise répétabilité de leurs résultats. Des essais de validation pratiqués à des concentrations plus élevées et allant jusqu'à $30 \mu\text{g.L}^{-1}$ n'ont pas permis d'améliorer les résultats obtenus.

La limite de quantification et le contrôle intra-série à $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ pour le DMP, le DEP, le DIBP, le DBP et le BBP n'ont pas été validés en raison d'un mauvais recouvrement de leur analyse et d'une mauvaise répétabilité de leurs résultats.

Tableau 5-4 : Performance de la méthode GC-FID pour la détermination des phtalates

Analytes	Matrice	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Domaine de Linéarité ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	r^2 (n=25)	Recouvrement %	RSD % (n=5)
DMP*	Eau Ultra pure	3	3 – 15	0,99	79 – 123	18
DEP		3	3 – 15	0,999	79 – 125	18
DIBP		3	3 – 15	0,996	88 – 117	9
DBP		3	3 – 15	0,998	92 – 116	7
BBP		3	3 – 15	0,998	80 – 123	15
DEHA		3	3 – 15	0,993	60 – 135	23
DEHP		3	3 – 15	0,99	66 – 128	18
DOP		3	3 – 15	0,99	63 – 165	25

* : En étalonnage externe

4 ANALYSE DES PHTALATES DANS LES ÉCHANTILLONS D'EAU MINÉRALE EMBOUTEILLÉE

L'analyse des phtalates dans 65 échantillons d'eau a montré dans tous les cas, l'absence des 8 phtalates étudiés, même après l'exposition de certains échantillons à des conditions extrêmes tel que l'incubation à 40°C pendant 20 jours et l'exposition à la lumière solaire à une température moyenne de 35°C pendant 5 mois (annexe 13). Cependant il y avait d'autres pics inconnus qui se répètent dans tous les échantillons même dans l'eau ultra pure. Afin d'identifier ces pics une analyse sur GC-MS serait utile (voir figure 5-3).

Les phtalates quantifiés par certains auteurs sont inférieures à 0,7 $\mu\text{g.L}^{-1}$ (Annexe 2) ainsi nos résultats s'accordent bien avec ceux de la littérature.

5 RÉSULTATS DE L'ANALYSE D'UN ÉCHANTILLON PAR SPME-GC-MS

L'analyse de l'eau ultra pure par SPME-GC-MS a montré la présence du DEP, du DIBP, du DBP, du DEHP et des hydrocarbures. Dans un échantillon choisi au hasard parmi ceux précédemment incubé 20 jours à 40°C (source 4A.p, annexe 13), seul le DEP a été détecté à une abondance à peu près le double de celle présente dans l'EUP (figure 5-3). Cette abondance reste toutefois inférieure à la LQ (3 µg.L⁻¹).

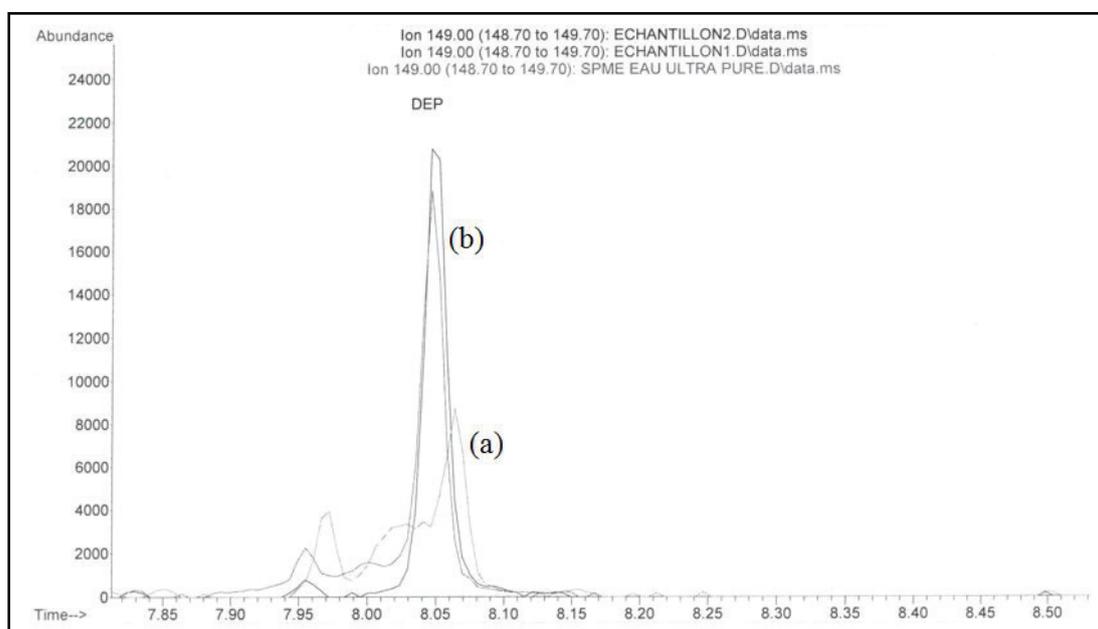


Figure 5-3 : Partie des chromatogrammes de blanc EUP (a), de 2 répétitions de l'échantillon (b) au Tr du DEP.

En résumé, l'analyse des composés semi volatils a été réalisée par SPME-GC-FID en mode immersion après une optimisation des facteurs de la SPME (temps, température d'extraction et concentration en NaCl) par la méthodologie de surfaces de réponse à l'aide d'un plan d'expérience sur une fibre en PDMS/DVB. les conditions optimales trouvées par le logiciel NemrodW sont les suivantes : temps d'extraction 90 min, température d'extraction 80°C et concentration en NaCl 0,11 g.mL⁻¹ avec une désirabilité globale de 0,89. La méthode SPME-GC-FID a été validée pour le DMP, le DEP, le DIBP, le DBP et le

BBP dans la gamme de 3 à 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$. L'analyse des phtalates dans 65 échantillons d'eau a montré dans tous les cas, l'absence des 8 phtalates étudiés, même après l'exposition de certains échantillons à des conditions sévères telles que l'incubation à 40°C pendant 20 jours et l'exposition à la lumière solaire à une température moyenne de 35°C pendant 5 mois. Cependant, l'analyse d'un échantillon incubé 20 jours à 40°C par SPME-GC-MS a montré la présence du diéthylphtalate à une teneur inférieure à la LQ ($3 \mu\text{g.L}^{-1}$) et des hydrocarbures.

CHAPITRE 6

Analyse des BTEX et du styrène dans les eaux embouteillées.

Ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus de l'analyse des BTEX et du styrène dans les eaux embouteillées. Il débute par la présentation des résultats de l'analyse sur HS-GC-FID en montrant les résultats de l'optimisation des conditions de l'HS, ainsi que les résultats de la validation. Enfin, les résultats sur HS-Trap-GC-FID seront exposés en montrant les résultats de la validation et de l'analyse des échantillons sous différentes conditions de stockage.

1 RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES BTEX ET DU STYRÈNE SUR HS-GC-FID

Après une optimisation des paramètres du GC-FID, les 7 aromatiques étudiés avec le fluorobenzène comme étalon interne ont été bien séparés avec une résolution minimale de 1,6 obtenue entre le styrène et l'o-xylène.

1.1 Optimisation des conditions de l'HS

L'optimisation sur HS a été faite en mode isocratique à une température de 60°C pendant 12 min pour les 2 composés benzène et toluène pris à une concentration de 5 mg.L⁻¹ pour chacun dans l'eau ultra pure. L'optimisation a inclus les paramètres suivants : débit du split (15, 50, 150 mL.min⁻¹), durée de l'injection (0,1 ; 0,08 ; 0,04 min), pression du HS (15, 30 psi), salinité (0,1 ; 0,2 ; 0,3 g.mL⁻¹), température du four du HS (65, 85°C), temps du chauffage (5, 10, 20 min) et volume dans le vial (5, 10 mL).

L'étude de l'effet du split sur le signal a été évaluée en réalisant 3 expériences à un split 15, 50 et 150 mL.min⁻¹, dans les conditions suivantes : volume de 10 mL dans le vial, température du four 65°C, durée du chauffage 10 min, durée de l'injection 0,08 min, pression du HS 15 psi et sans sel.

En diminuant le débit du split, la proportion propulsée vers la colonne augmente et ce qui a pour effet d'augmenter la surface et la hauteur des pics appartenant au même composé (figure 6-1). Ainsi le split 15 mL.min⁻¹ a été choisi pour le reste de l'étude.

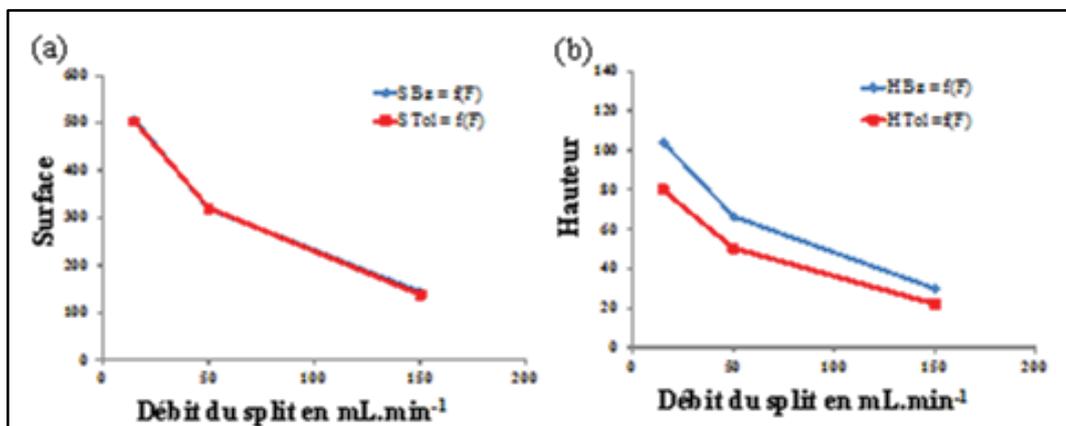


Figure 6-1 : Etude de l'effet du débit du split sur la surface (a) et la hauteur (b) du signal (volume de 10 mL dans le vial, température du four 65°C, durée du chauffage 10 min, durée de l'injection 0,08 min, pression du HS 15psi, sans sel).

L'étude de l'effet de la durée de l'injection sur le signal a été évaluée en réalisant 3 expériences à une durée de 0,1 ; 0,08 et 0,04 min, dans les conditions suivantes : volume de 10 mL dans le vial, température du four 65°C, durée du chauffage 10 min, débit du split 15 mL.min⁻¹, pression du HS 15 psi et sans sel.

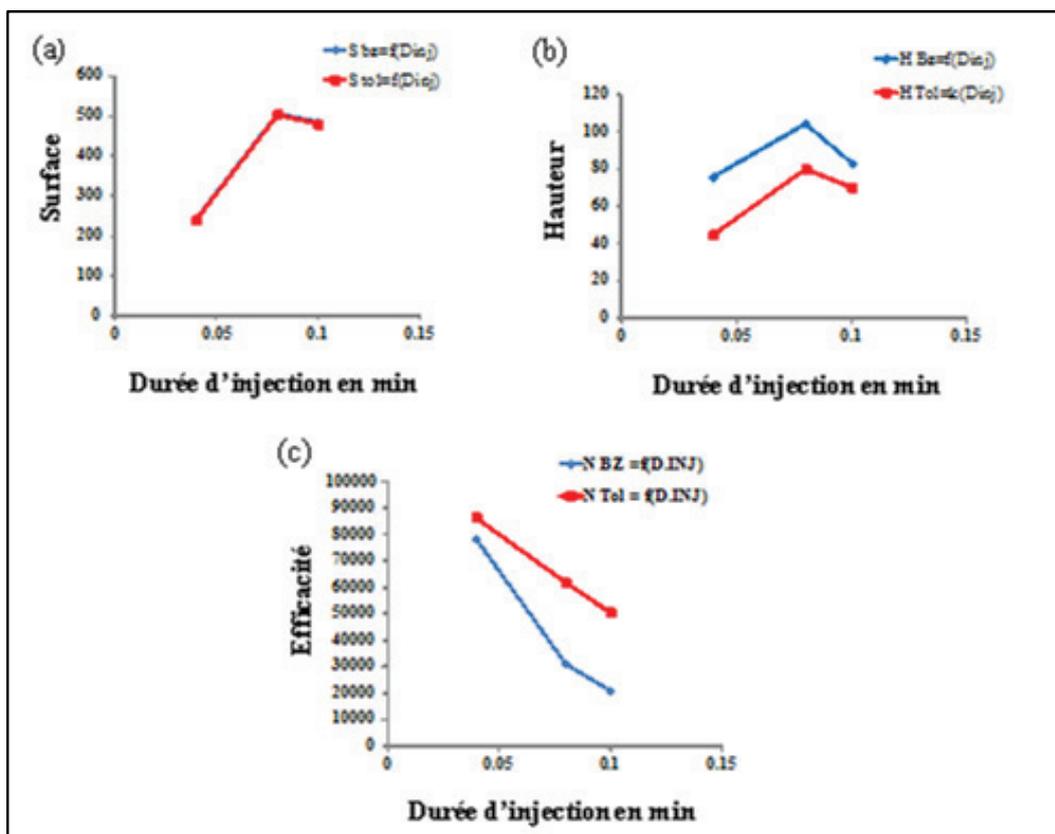


Figure 6-2 : Etude de l'effet de la durée de l'injection sur la surface (a), la hauteur (b) et l'efficacité (c) du signal (volume de 10 mL dans le vial, température du four 65°C, durée du chauffage 10 min, débit du split 15 mL.min⁻¹, pression du HS 15psi, sans sel).

En diminuant la durée de l'injection de 0,1 à 0,04 min, nous diminuons la quantité injectée ce qui a pour effet de diminuer la surface des pics d'un facteur 2 pour les 2 composés mais nous gagnons d'un facteur 4 en efficacité pour le benzène (figure 6-2). Ainsi nous pouvons travailler à 0,08 min pour obtenir un grand signal en terme de surface et hauteur, surtout qu'on ne cherche pas une meilleure efficacité au détriment de la quantité. En outre cette durée d'injection ne gêne pas notre séparation.

La variation de la pression du HS de 15 à 30 psi n'a pas montré une grande influence sur le signal mais la quantité injectée arrive plus rapidement à la colonne. Ainsi la pression 15 psi a été retenue pour le reste de l'étude. De même l'étude de l'influence du temps de chauffage n'a pas montré une variation du signal et nous sommes à l'équilibre à partir de 5 min mais pour plus de sûreté, le temps 10 min a été choisi pour le reste de l'étude.

L'étude de l'effet de la concentration en NaCl sur le signal a été évaluée en réalisant 3 expériences à une concentration de 0,1 ; 0,2 et 0,3 g.mL⁻¹, dans les conditions suivantes : volume de 10 mL dans le vial, température du four 65°C, durée du chauffage 10 min, débit du split 15 mL.min⁻¹, pression du HS 15 psi, durée d'injection 0,08 min.

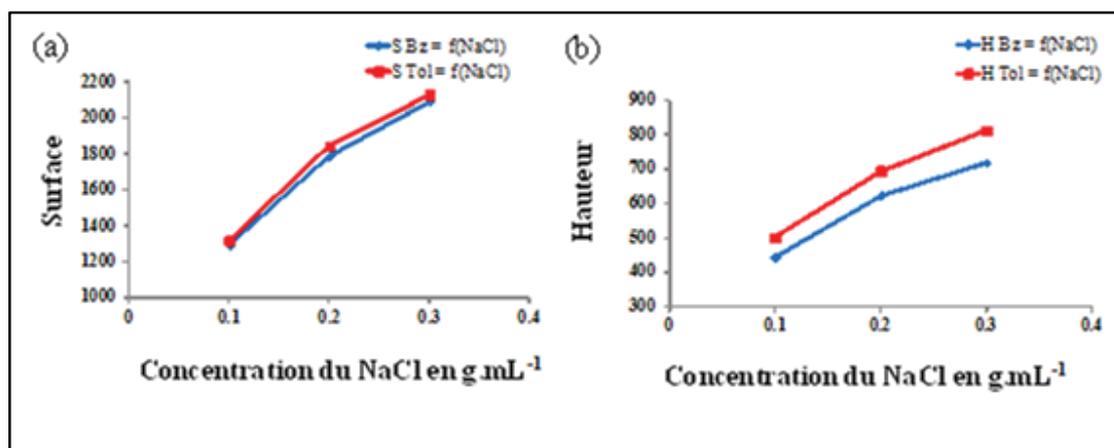


Figure 6-3 : Etude de l'effet de la concentration en NaCl sur la surface (a) et sur la hauteur (b) du signal (volume de 10 mL dans le vial, température du four 65°C, durée du chauffage 10 min, débit du split 15 mL.min⁻¹, pression du HS 15psi, durée d'injection 0,08 min).

L'augmentation de la concentration du NaCl entraîne une augmentation de la surface et de la hauteur des pics du benzène et du toluène (figure 6-3). En effet l'ajout du sel augmente la force ionique de la solution aqueuse et de cette manière, il favorise le transfert des analytes à partir de l'échantillon vers la phase gazeuse.

L'augmentation de la température du four de 65 à 85°C entraîne une légère augmentation du signal. Cependant l'augmentation du volume dans le vial de 5 à 10 mL entraîne l'augmentation des surfaces d'un facteur 2. En effet pour les composés apolaires qui possèdent des faibles coefficients de partage entre le milieu liquide et le milieu gazeux situé dans l'espace de tête, l'augmentation du volume dans le vial entraîne une augmentation du signal.

La validation de la méthode d'analyse par HS-GC-FID n'a pas donné satisfaction selon nos exigences : limite de quantification égale à 5 µg.L⁻¹ et un écart maximal acceptable de 10%. Ainsi l'analyse par une technique plus sensible, l'HS-Trap-GC-FID a été évaluée car elle

permet une refocalisation des solutés dans le trap pouvant permettre d'abaisser la limite de détection et de favoriser la répétabilité des expériences.

2 RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES BTEX ET DU STYRÈNE PAR HS-TRAP-GC-FID

2.1 Résultats de la validation de la méthode d'analyse des BTEX et du styrène par HS-trap-GC-FID

Les résultats de la validation ont montré une bonne répétabilité intermédiaire avec des écarts types relatifs (RSD) de moins de 12% pour les contaminants étudiés à part le m et p – xylène qui présentent un RSD de 19% (tableau 6-1). Les droites de calibration tracées dans l'intervalle entre 3 et 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$ ont montré une bonne linéarité ($r^2 > 0,994$) à l'exception du m et p – xylène qui présentent un r^2 de 0,98. Les valeurs des recouvrements obtenues varient de 70% valeur minimale pour le m et p – xylène jusqu'à 126% valeur maximale retrouvée pour le même contaminant.

Tableau 6-1 : Performance de la méthode HS-Trap-GC-FID pour la détermination des BTES.

Analytes	Matrice	LQ ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Domaine de Linéarité ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	r^2 (n=20)	Recouvrement %	RSD % (n=4)
Benzène	Eau Ultra pure	3	3 – 15	0,994	93 – 110	7
Toluène		3	3 – 15	0,999	94 – 107	5
Ethylbenzène		3	3 – 15	0,998	91 – 109	7
m,p-xylène		3	3 – 15	0,98	70 – 126	19
Styrène		3	3 – 15	0,998	90 – 117	10
o-xylène		3	3 – 15	0,999	84 – 115	12

La méthode HS-Trap-GC-FID a été validée pour le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le styrène avec une LQ validée à une valeur inférieure aux LMA de ces contaminants,

permettant ainsi leur détermination dans l'eau potable embouteillée, à l'égard des règlements de l'US-EPA et de l'OMS (annexe 14). La non validité de la méthode pour le m, p et o-xylène est reliée à leur présence dans les blancs d'analyse de façon non répétable.

2.2 Analyse des BTES dans les échantillons d'eau minérale embouteillée

L'annexe 15 résume les résultats de l'analyse de 28 échantillons issus de 11 marques différentes, qui proviennent de 9 lieux d'embouteillage.

L'analyse de 15 bouteilles d'eau conservées dans nos laboratoires à la température ambiante ne montre aucune trace de contamination d'ethylbenzène et du styrène. Le benzène et le toluène ont été détectés à une concentration inférieure à la LQ ($3 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans trois bouteilles issues de deux marques différentes et d'un même lieu d'embouteillage. La figure 6-4 illustre la détection du benzène et du toluène dans la source 5A.p (annexe 15).

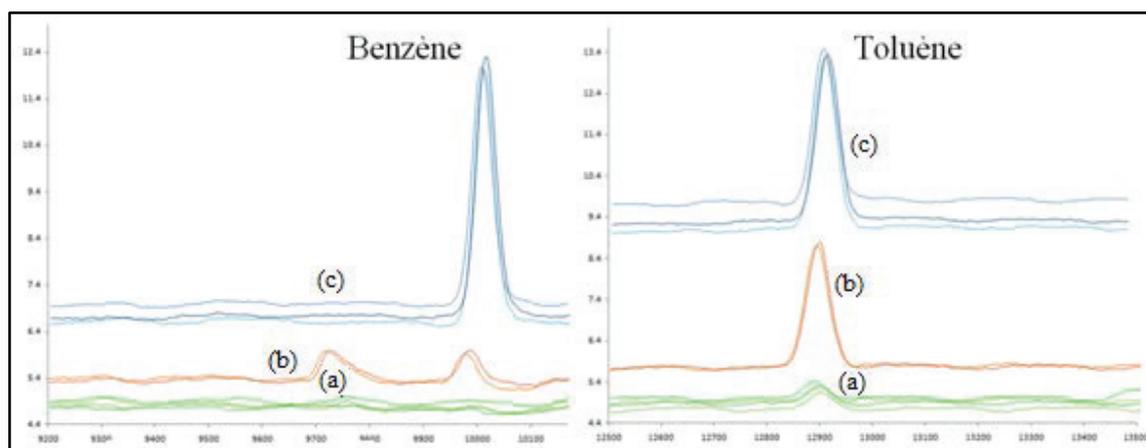


Figure 6-4 : Parties des chromatogrammes de 3 répétitions d'EUP (a), de la source 5A.p conservée à la température ambiante (b), et de l'étalon $1 \mu\text{g.L}^{-1}$ (c) au Tr du benzène et du toluène.

2.2.1 Effet de la température et du temps sur la migration des BTES

11 bouteilles ayant même numéro de lot et issues d'une même marque choisies au hasard sur le marché libanais (source 9C.m), parmi lesquelles 10 bouteilles ont été incubées à 40°C et une seule analysée immédiatement et sans incubation. Les résultats ont montré qu'après l'exposition des bouteilles en PET à des conditions strictes, la migration des BTES a été détectée seulement pour le toluène (annexe 15). A noter que le toluène a été aussi détecté dans

la bouteille non incubée (figure 6-5). Toutefois, les concentrations détectées sont inférieures à la LQ et donc les taux de migration ne peuvent pas être quantifiés.

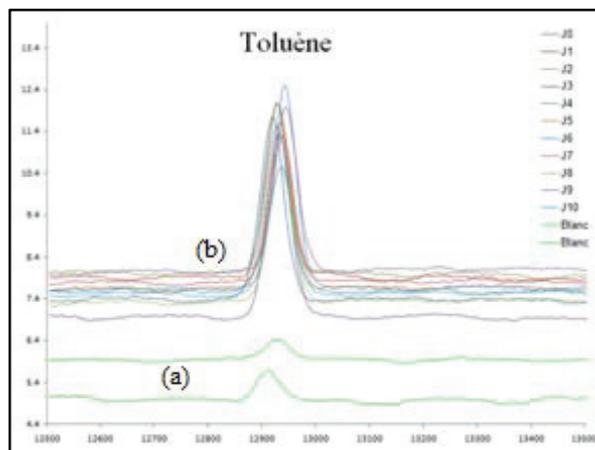


Figure 6-5 : Parties des chromatogrammes de 2 répétitions d'EUP (a) et de la source 9C.p conservée à 40°C de 0 à 10 jours (b) au Tr du toluène.

Une bouteille en PET de contenance 0,5L, fournie par une industrie d'eau minérale et une bouteille en verre ont été remplies dans nos laboratoires avec de l'eau ultra pure et conservées à 40°C pendant 10 jours. Les résultats de l'analyse de ces 2 bouteilles n'ont pas montré une détection des BTES.

2.2.2 *Effet de l'exposition solaire sur la migration des BTES*

Les eaux embouteillées sont souvent transportées sur le marché par des véhicules avec des contenants découverts ou même elles sont stockées dans des magasins en étant souvent exposées aux rayons solaires. C'est pourquoi il était nécessaire d'évaluer l'effet d'un stockage similaire sur la migration des BTES depuis le PET et jusqu'à l'eau minérale embouteillée.

Trois bouteilles de différentes marques (source 7B.p, 8C.p et 11A.p) ont été recueillies et stockées avant leur analyse, pendant 5 mois en plein air, sous le soleil et avec une température moyenne de 35°C.

Les résultats ne montrent aucune migration des BTES suite à ces conditions de stockage poussées (annexe 15).

En résumé, l'analyse des BTEX et du styrène a été réalisée par HS-Trap-GC-FID. La méthode a été validée avec une limite de quantification égale à $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ valeur inférieure aux LMA pour les BTES. L'analyse de 16 bouteilles d'eau conservées dans nos laboratoires à la température ambiante ne montre aucune trace de contamination d'ethylbenzène et du styrène. Le benzène et le toluène ont été détectés à une concentration inférieure à la LQ ($3 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans trois bouteilles issues de deux marques différentes et d'un même lieu d'embouteillage. L'analyse des bouteilles incubées à 40°C pendant 10 jours a montré que la migration des BTES a été détectée seulement pour le toluène, sachant qu'il a été aussi détecté dans les bouteilles non incubées. Toutefois, les concentrations détectées sont inférieures à la LQ et par ce fait les taux de migration ne peuvent pas être quantifiés. Les résultats des bouteilles exposées 5 mois en plein air, sous le soleil et avec une température moyenne de 35°C ne montrent aucune migration des BTES suite à ces conditions de stockage poussées.

CHAPITRE 7

Analyse des COV dans le PET et dans l'eau embouteillée par HS-Trap-GC-MS.

Ce chapitre sera consacré à la présentation des résultats obtenus du screening des COV dans le contenant (PET) et le contenu (eau minérale). Il débute par la présentation des résultats de l'analyse thermogravimétrique du PET. Ensuite, les résultats de l'analyse des COV dans le PET par HS-Trap-GC-MS seront abordés en montrant les résultats en fonction de la température du four de l'HS. Enfin, les résultats de l'analyse des COV dans les eaux minérales par HS-Trap-GC-MS seront exposés.

1 RÉSULTATS DE L'ANALYSE THERMOGRAVIMÉTRIQUE DU PET

L'analyse thermogravimétrique (figure 7-1 (a)) montre que la masse du PET reste stable de 25 à 400°C, par la suite la masse commence à diminuer jusqu'à disparaître à 550°C.

L'analyse thermique différentielle (figure 7-1 (b)) montre qu'à 250°C il y a eu une transition thermique endothermique qui correspond à la température de fusion du PET et entre 400°C et 500°C une transition thermique exothermique qui correspond à la dégradation du PET.

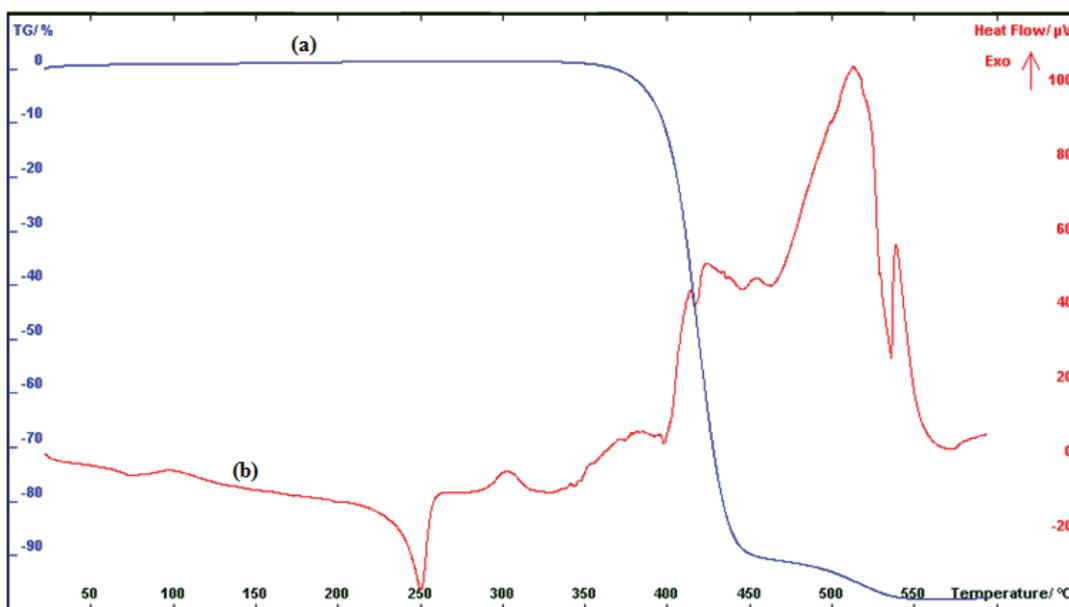


Figure 7-1 : Courbes de l'analyse thermogravimétrique (a) et de l'analyse thermique différentielle (b). 30 mg de la bouteille en PET, chauffage de 25 à 600°C à 5°C.min⁻¹

2 RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES COV DANS LES BOUTEILLES EN PET PAR HS-TRAP-GC-MS

L'approvisionnement des bouteilles d'eau minérale a été réalisé sur les grandes surfaces de distribution. Par conséquent, nous n'avons pas eu d'indications sur la qualité du PET des bouteilles testées et si ce PET comprend une quantité recyclée ou pas.

2.1 Répétabilité de la méthode HS-Trap-GC-MS pour l'analyse des contenants

La déviation relative standard sur l'intensité des pics a été mesurée pour une température de 140°C du four du HS. Cette RSD s'est avérée voisine de 26% pour 5 répétitions de chaque échantillon.

2.2 Etude en fonction de la température de chauffe du four du HS

L'étude en fonction de la température de chauffe a été réalisée avec 3 marques : 2 Libanaises (L1 et L2) et 1 Française (F1).

Pour la marque L1, nous extrayons plus de composés en nombre mais de même une intensité plus importante pour la totalité des composés extraits par les températures 110, 140 et 170°C (figure 7-2).

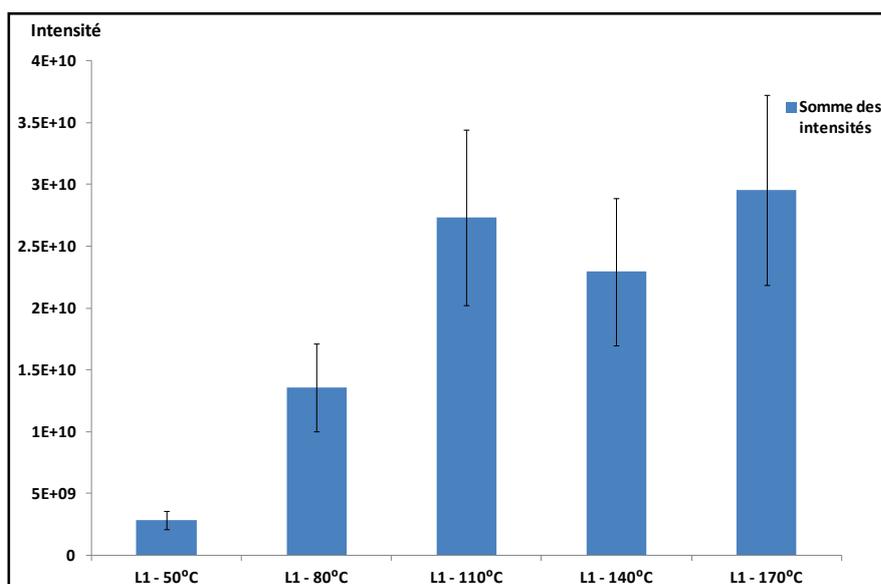


Figure 7-2 : Somme des intensités des pics correspondant aux composés extraits à 50, 80, 110, 140 et 170°C pour la marque L1. Les barres d'erreurs correspondent à un RSD de 26%.

Aussi pour la marque L2, nous extrayons plus de composés en nombre mais de même une intensité plus importante pour la totalité des composés extraits par les températures 110, 140 et 170°C (figure 7-3).

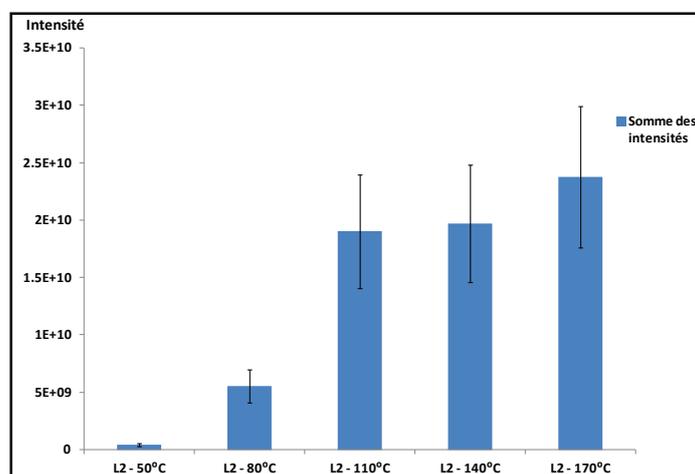


Figure 7-3 : Somme des intensités des pics correspondant aux composés extraits à 50, 80, 110, 140 et 170°C pour la marque L2. Les barres d'erreurs correspondent à un RSD de 26%.

Pour la marque F1, nous extrayons plus de composés en nombre mais de même une intensité plus importante pour la totalité des composés extraits par les températures 140 et 170°C (figure 7-4).

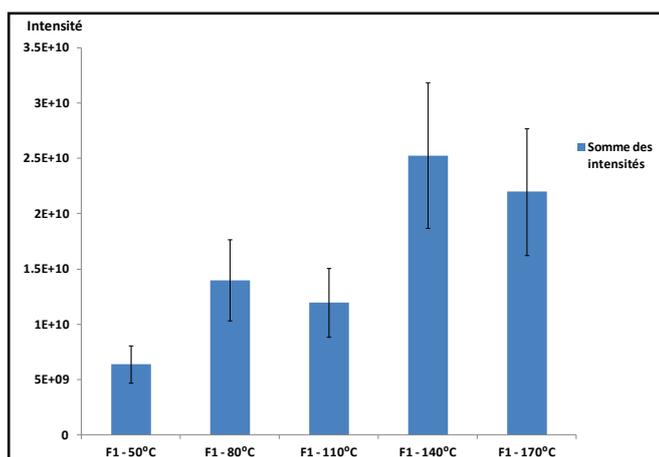


Figure 7-4 : Somme des intensités des pics correspondant aux composés extraits à 50, 80, 110, 140 et 170°C pour la marque F1. Les barres d'erreurs correspondent à un RSD de 26%.

Les résultats obtenus présentent des valeurs proches pour des températures de 140 et 170°C. C'est pourquoi nous avons choisi pour le four du HS la température de 140°C.

2.3 Bilan des COV identifiés dans les différentes marques du PET

L'analyse du contenant en PET est réalisée sur 17 échantillons de marques différentes, parmi lesquelles 11 échantillons sont de marques Libanaises et 6 sont fabriqués en France.

La sélection des composés a été faite selon les critères suivants : le composé doit être identifié au moins dans les deux répétitions de la même marque, le spectre de masse doit être en accord avec les 2 répétitions et l'indice de Kovats (I) observé doit être en accord avec les valeurs tabulées.

La figure 7-5 montre les COV identifiés dans les 2 répétitions de chaque marque avec leurs intensités. En outre le tableau 7-1 présente un récapitulatif des COV identifiés avec les R.Match, les Match, les indices de Kovats observés et les indices de Kovats expérimentaux trouvés dans NIST ainsi que les pourcentages de leur présence dans les échantillons.

Figure 7-5 : Bilan des COV identifiés dans les 2 répétitions de chaque marque avec leurs intensités.

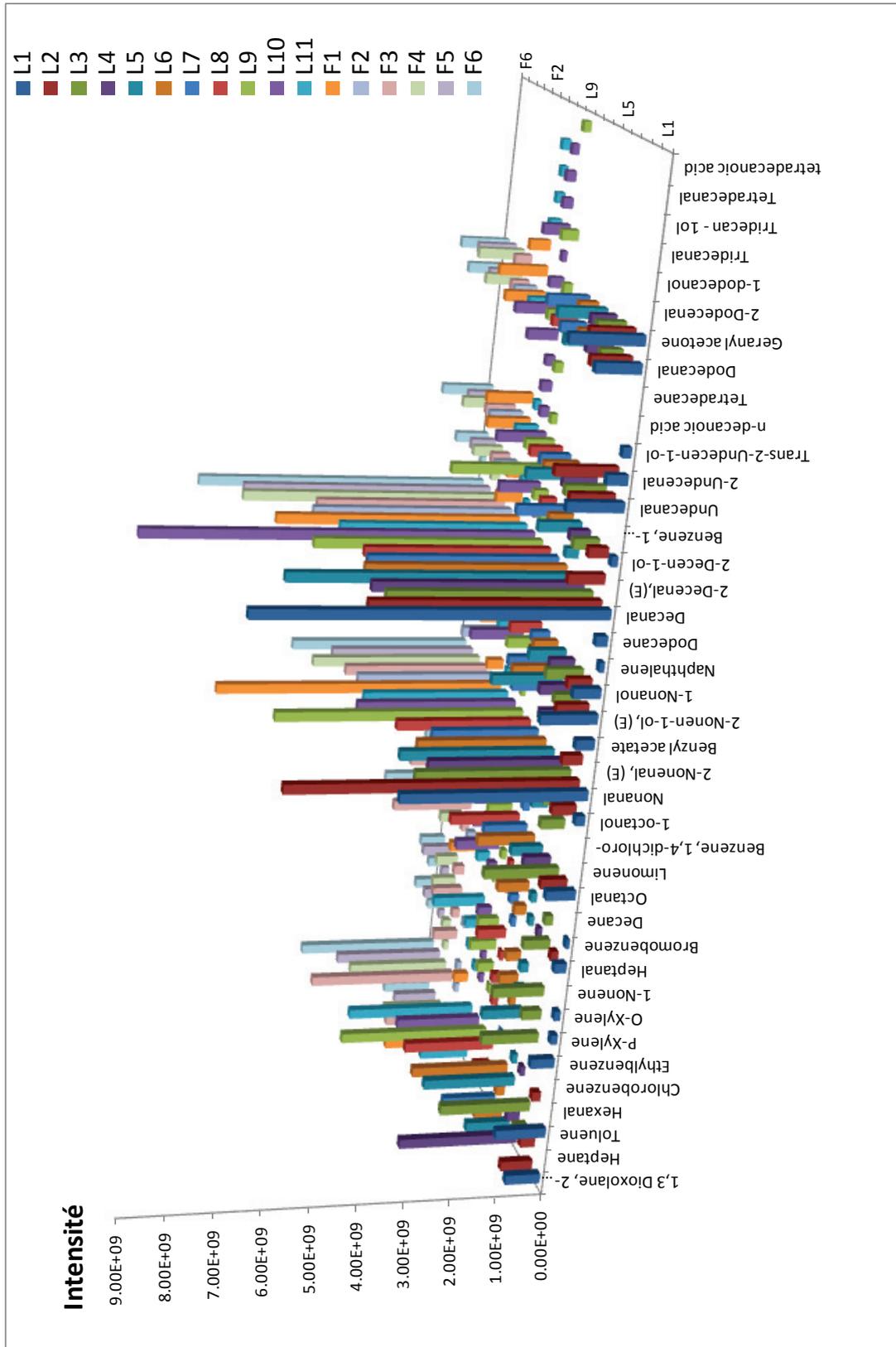


Tableau 7-1 : Bilan des COV identifiés dans le PET avec les R.Match, les Match, les indices de Kovats observés et les indices de Kovats expérimentaux trouvés dans NIST ainsi que les pourcentages de leur présence dans les échantillons. (% T : % total des échantillons, % L : % des échantillons Libanaises, % F : % des échantillons Françaises, couleur bleu : hydrocarbure, orange : aldéhyde, vert : alcool, mauve : acide carboxylique, blanc : ester, gris : cétone, rose : terpène).

Tr	Nom	CAS No	R.Match	Match	I observé	I exp trouvé dans NIST	% T	% L	% F
1,9	1,3 Dioxolane, 2-methyl	497-26-7	> 900	> 900	639	639	76	64	100
2,42	Heptane	142-82-5	> 800	> 500	710	717	35	55	0
3,12	Toluene	108-88-3	> 900	> 900	768	779	76	73	83
3,58	Hexanal	66-25-1	> 700	> 700	805	800	41	36	50
4,28	Chlorobenzene	108-90-7	> 700	> 600	845	853	47	36	67
4,54	Ethylbenzene	100-41-4	> 900	> 800	866	856	76	73	83
4,68	P-Xylene	106-42-3	> 900	> 500	869	872	76	73	83
5,1	O-Xylene	95-47-6	> 900	> 900	893	890	71	73	67
5,12	1-Nonene	124-11-8	> 800	> 600	894	894	6	9	0
5,39	Heptanal	111-71-7	> 800	> 700	909	903	100	100	100
5,79	Bromobenzene	108-86-1	> 900	> 800	929	927	65	64	67
7,2	Decane	124-18-5	> 800	> 700	1003	1000	12	18	0
7,29	Octanal	124-13-0	> 900	> 900	1007	1004	100	100	100
7,78	Limonene	138-86-3	> 700	> 700	1032	1028	6	9	0
7,83	Benzene, 1,4-dichloro-	106-46-7	> 900	> 800	1034	1016	65	64	67
8,62	1-octanol	111-87-5	> 800	> 700	1073	1071	94	91	100
9,28	Nonanal	124-19-6	> 900	> 900	1106	1109	100	100	117
10,3	2-Nonenal, (E)	18829-56-6	> 900	> 900	1158	1162	24	27	17
10,44	Benzyl acetate	140-11-4	> 900	> 900	1165	1174	24	27	17
10,45	2-Nonen-1-ol, (E)	31502-14-4	> 800	> 800	1166	1167	100	100	100
10,6	1-Nonanol	143-08-8	> 900	> 800	1174	1171	100	100	100
10,75	Naphthalene	91-20-3	> 900	> 800	1181	1181	24	36	0
11,11	Dodecane	112-40-3	> 900	> 900	1200	1200	29	45	0
11,26	Decanal	112-31-2	> 900	> 900	1208	1205	100	100	100
12,18	2-Decenal,(E)	3913-81-3	> 800	> 700	1256	1262	47	45	50
12,34	2-Decen-1-ol	22104-80-9	> 800	> 700	1265	1266	100	100	100
12,68	Benzene, 1-methoxy-4 (1-propenyl)	104-46-1	> 900	> 900	1283	1286	6	9	0
13,12	Undecanal	112-44-7	> 900	> 900	1307	1303	100	100	100
14,08	2-Undecenal	2463-77-6	> 900	> 900	1367	1350	35	45	17
14,15	Trans-2-Undecen-1-ol	75039-84-8	> 800	> 700	1371	1380	12	18	0
14,31	n-decanoic acid	334-48-5	> 800	> 800	1381	1380	12	18	0
14,61	Tetradecane	629-59-4	> 900	> 800	1399	1400	6	9	0
14,79	Dodecanal	112-54-9	> 900	> 900	1409	1408	100	100	100
15,69	Geranyl acetone	3796-70-1	> 900	> 800	1459	1455	82	82	83
15,8	2-Dodecenal	4826-62-4	> 900	> 900	1465	1466	12	9	17
15,88	1-dodecanol	112-53-8	> 800	> 800	1470	1470	18	27	0
16,47	Tridecanal	10486-19-8	> 900	> 900	1503	1511	12	18	0
16,79	Tridecan-1-ol	112-70-9	> 900	> 800	1523	1593	12	18	0
18,07	Tetradecanal	124-25-4	> 900	> 800	1604	1612	12	18	0
20,31	tetradecanoic acid	544-63-8	> 800	> 800	1760	1777	6	9	0

L’heptanal, l’octanal, le nonanal, le 2-nonen-1-ol (E), le 1-nonanol, le décanal, le 2-decen-1-ol, l’undecanal et le dodecanal ont été identifiés dans tous les échantillons du PET (tableau 7-1). De même, le nonanal et le decanal présentait les plus importantes intensités dans tous les échantillons étudiés et parmi tous les pics identifiés. En outre l’heptanal, l’octanal, le nonanal, le décanal et le dodécanal ont été aussi identifiés par d’autres auteurs

[DUTRA, C. et al., 2011], [FABRIS, S. et al., 2010], [BAYER, F.L., 2002], [NERÌN, C. et al., 2003] (tableau 2-1 et tableau 7-2).

D'autre part l'hexanal a été identifié par [FABRIS, S. et al., 2010] et [NERÌN, C. et al., 2003]. Le tridécanal, le tétradécanal et le dodécanol ont été identifiés par [NERÌN, C. et al., 2003]. En outre l'heptane a été identifié par [FABRIS, S. et al., 2010] et le décane a été identifié par [DUTRA, C. et al., 2011]. Le dodécane, le tétradécane, le toluène et le p-xylène ont été identifiés par [DUTRA, C. et al., 2011], [FABRIS, S. et al., 2010] et [NERÌN, C. et al., 2003]. Cependant le 1,3-dioxolane 2-méthyl, et l'acide tétradécanoïque ont été identifiés par [BAYER, F.L., 2002], le 1,3-dioxolane 2-méthyl a été identifié comme produit de dégradation du PET par [FRANZ, R. et Welle, F., 2008]. Le naphthalène et l'o-xylène ont été identifiés par [DUTRA, C. et al., 2011] et [FABRIS, S. et al., 2010].

L'ethylbenzène et le toluène sont des produits de dégradation du PET d'après [DZIECIOL, M. et TRZESZCZYNSKI, J., 1998, 2000]. Le limonène est un arôme qui se trouve fréquemment dans le PET recyclé et qui provient d'un contact prolongé avec les boissons gazeuses ou les jus de fruits [DUTRA, C. et al., 2011], [NERÌN, C. et al., 2003] et [FABRIS, S. et al., 2010]. D'après certains auteurs [FRANZ, R. et Welle, F., 2008] le benzène 1,4-dichloro peut être issu de quelques impuretés présentes dans des colorants ajoutés pendant la production des préformes pour donner une coloration au PET utilisés.

Le chlorobenzène peut être issu d'un PET recyclé et qui était mélangé avec du PVC. Tandis que le bromobenzène peut être issu d'un PET auquel on a ajouté un retardeur de flamme bromé [CZÉGÉNY, Z.S., et al., 2012].

L'acétate de benzyle est utilisé comme solvant pour les matières plastiques et les résines. L'acétone de géranyle a été identifié par certains auteurs [SARKER, M., et al., 2011] dans les déchets du PET.

Tableau 7-2 : Liste des composés organiques identifiés dans notre étude et qui a été identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge.

Références*	Produits																									
	Heptanal	Octanal	Nonanal	Décanal	Dodécanal	Hexanal	Tridécanal	Tétradécanal	Dodecanol	heptane	Décane	Dodécane	Tétradécane	Toluène	p-xylyène	1,3-dioxolane 2-methyl	Acide tétradécanoïque	Naphtalène	o-xylyène	Ethylbenzène	Limonène	Benzène 1,4-dichloro	Chlorobenzène	Bromobenzène	Acétone de géranyle	
D			x								x	x	x	x	x			x	x		x					
F	x	x	x	x		x				x		x	x	x	x			x	x		x					
B	x	x	x	x												x	x									
N	x	x	x	x	x	x	x	x	x			x	x	x	x							x				
Fr																x						x				
Dt														x						x						
C																							x	x		
S																										x

* : D : [DUTRA, C. et al., 2011], F : [FABRIS, S. et al., 2010], B : [BAYER, F.L., 2002], N : [NERÏN, C. et al., 2003], Fr : [FRANZ, R. et Welle, F., 2008], Dt : [DZIECIOL, M. et TRZESZCZYNSKI, J., 1998, 2000], C : [CZÉGÉNY, Z.S., et al., 2012], S : [SARKER, M., et al., 2011].

3 RÉSULTATS DE L'ANALYSE DES COV DANS LES EAUX EMBOUTEILLÉES PAR DU PET ET PAR HS-TRAP-GC-MS

17 marques différentes dont on a 11 marques Libanaises et 6 Françaises ont été analysées au sein de leur date de validité, avant la date d'expiration mentionnée sur la bouteille. Les échantillons ont été tous de conditionnement 0,5 L à l'exception d'une seule marque Française qui a été de 1 L.

3.1 Répétabilité de la méthode HS-Trap-GC-MS pour l'analyse des eaux minérales

La déviation relative standard sur l'intensité des pics a été mesurée pour 3 répétitions et elle est voisine de 16%.

3.2 Bilan des COV identifiés dans les eaux embouteillées

La sélection des composés a été faite suivant les critères suivants : le composé doit être identifié dans les deux répétitions de la même marque, le spectre de masse doit être en accord avec les 2 répétitions et l'indice de Kovats (I) observé doit être en accord avec les valeurs tabulées.

La figure 7-6 montre les COV identifiés dans les 2 répétitions de chaque marque avec leurs intensités. En outre le tableau 7-3 présente un récapitulatif des COV identifiés avec les R.Match, les Match, les indices de Kovats observés et les indices de Kovats expérimentaux trouvés dans NIST ainsi que les pourcentages de leur présence dans les échantillons.

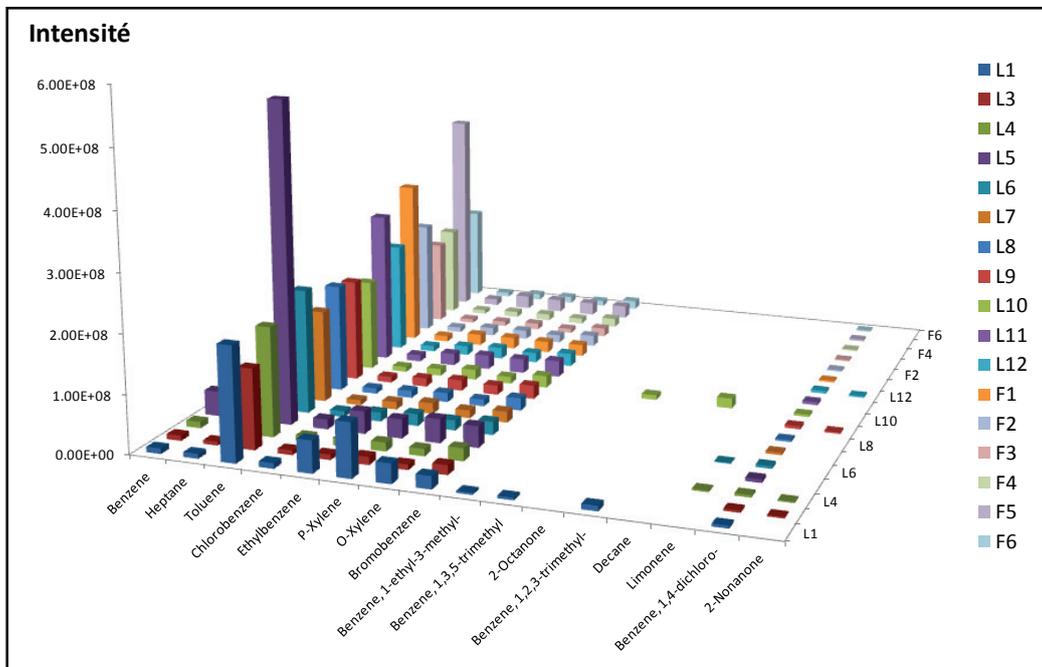


Figure 7-6 : Bilan des COV identifiés dans les eaux embouteillées avec leurs intensités

Nous avons le même facteur de réponse pour les BTEX, ce qui nous permet de constater d'après la figure 7-6 que le toluène se présente dans les échantillons en une quantité bien plus élevée que tous les autres BTEX.

Tableau 7-3 : Bilan des COV identifiés dans les eaux embouteillées avec les R.Match, les Match, les indices de Kovats observés et les indices de Kovats expérimentaux trouvés dans NIST ainsi que les pourcentages de leur présence dans les échantillons. (% T : % total des échantillons, % L : % des échantillons Libanaises, % F : % des échantillons Françaises, couleur bleu : hydrocarbure, gris : cétone, rose : terpène).

Tr	Nom	Cas N	R.Match	Match	I observé	I exp trouvé dans NIST	% T	% L	% F
2.1	Benzene	71-43-2	>900	>800	669	673	100	100	100
2.38	Heptane	142-82-5	>800	>700	707	700	100	100	100
3.12	Toluene	108-88-3	>900	>900	768	797	100	100	100
4.28	Chlorobenzene	108-90-7	>800	>700	845	853	100	100	100
4.54	Ethylbenzene	100-41-4	>900	>900	860	850	100	100	100
4.68	P-Xylene	106-42-3	>900	>900	869	872	100	100	100
5.1	O-Xylene	95-47-6	>900	>900	893	890	100	100	100
5.79	Bromobenzene	108-86-1	>800	>800	930	927	100	100	100
6.52	Benzene, 1-ethyl-3-methyl-	620-14-4	>800	>800	968	958	6	9	0
6.74	Benzene, 1,3,5-trimethyl	108-67-8	>700	>700	980	995	6	9	0
6.96	2-Octanone	111-13-7	>800	>800	991	999	6	9	0
7.01	Benzene, 1,2,3-trimethyl-	526-73-8	>800	>800	993	1016	6	9	0
7.1	Decane	124-18-5	>800	>700	998	1000	6	9	0
7.71	Limonene	138-86-3	>700	>500	1028	1028	12	18	0
7.83	Benzene, 1,4-dichloro-	106-46-7	>800	>700	1034	1016	100	100	100
8.37	2-Nonanone	821-55-6	>700	>600	1061	1093	24	36	0

Nous remarquons que les dérivées du benzène trouvées dans les échantillons du PET se retrouvent pratiquement dans tous les échantillons d'eau minérales étudiées ce qui prouve la présence d'une interaction entre le PET et l'eau. L'origine principale de ces dérivées est la dégradation du PET à des températures au dessus de 300°C qui peut avoir lieu pendant sa transformation en granule et pendant l'étape d'injection pour la production des préformes. D'autre part certaines molécules comme les aldéhydes ayant une longue chaîne carboné, sont présentes dans le PET, mais ne se retrouvent pas dans l'eau. Cela peut être dû à l'effet du traitement thermique dans l'HS qui permettait d'extraire ces molécules alors que l'eau n'arrivait pas à les extraire vu leur insolubilité dans ce milieu et ce qui empêche leur migration.

Pour d'autres molécules à polarité plus élevée que les aldéhydes tel que les alcools qui pouvaient avoir une migration élevées vers l'eau, non pas pu être détectées. Ceci peut être dû à leur point d'ébullition élevée, inadéquat avec la température de chauffe du HS qui était fixée à 85°C avec un temps de chauffage de 10 min, et qui se sont avérés incapables tous les deux de volatiliser ces molécules. Cette hypothèse est confirmée par les faibles intensités obtenues des sommes des pics après chauffage du HS à 50 et à 80°C pour le PET (paragraphe 2.2). De

même ça peut être dû à une quantité migrée de ces contaminants au dessous de la limite de détection de la méthode.

En résumé, l'analyse des composés volatils dans l'eau embouteillée et dans le PET a été réalisée par HS-Trap-GC-MS. L'analyse du PET a montré la présence des hydrocarbures, des aldéhydes, des alcools, et des cétones. L'analyse de l'eau a montré la présence des hydrocarbures, des cétones et des terpènes.

Conclusion générale et perspective

Le travail mené dans cette thèse s'inscrivait dans le cadre du projet « Emballages Alimentaires au Liban » et a permis de construire une approche globale de la qualité d'un aliment en tenant compte de son emballage. L'idée plus particulière de ce travail a été d'étudier les interactions PET - eau minérale dans les eaux embouteillées au Liban dans le but de modéliser une approche scientifique des risques sanitaires.

Au Liban, la majorité des bouteilles en PET est fabriquée localement et l'eau minérale commercialisée est conditionnée localement. Toutefois, aucune réglementation nationale n'est prévue pour ces produits, et de ce fait aucun contrôle analytique n'est exigé pour garantir leur qualité. Dans cet objectif, l'analyse de certains migrants potentiels (des composés organiques volatiles : benzène, toluène, ethylbenzène, total xylène, styrène, formaldéhyde (FA), acétaldéhyde (AA), benzaldéhyde (BA) ; et des composés semi-volatils : diméthylphtalate (DMP), diéthylphtalate (DEP), diisobutylphtalate (DIBP), dibutylphtalate (DBP), benzybutylphtalate (BBP), diéthylhexyladipate (DEHA), diéthylhexylphtalate (DEHP), et dioctylphtalate (DOP)) a été initiée afin de vérifier la conformité de leur teneur par rapport aux limites maximales admises (LMA) dans les réglementations internationales.

Le dosage des aldéhydes dans l'eau a été effectué par dérivation avec la 2,4 dinitrophenylhydrazine (2,4-DNPH), suivie d'une étape de préconcentration sur une cartouche en C₁₈, puis séparation et quantification par HPLC-UV. La méthode a été validée conformément à la norme afnor NF T 90-210, 2009 avec une limite de quantification (LQ) égale à 20 µg.L⁻¹ valeur nettement inférieure à la LMA fixée par l'Agence de Protection Environnementale (EPA) qui est égale à 900 µg.L⁻¹ pour le formaldéhyde. L'analyse du contenu de 50 bouteilles en PET d'origine Libanaise a montré qu'aucune trace de benzaldéhyde n'a été détectée, mais le formaldéhyde et l'acétaldéhyde ont été détectés respectivement dans 10 et 7 échantillons. Parmi les 10 échantillons contaminés avec le formaldéhyde, deux ont été quantifiés à une concentration maximale de 61 µg.L⁻¹. L'analyse des bouteilles Françaises embouteillées en PET a montré que seul l'AA a été détecté à une concentration inférieure à la LQ. Tandis que l'analyse de la bouteille en verre n'a montré

aucune trace de ces 3 aldéhydes. Dans notre étude, la température et le temps ont montré un effet crucial sur la migration du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde. En outre une présence importante du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde a été déterminée dans les échantillons exposés à la lumière solaire. Concernant les concentrations du FA après l'exposition solaire, les valeurs ont été inférieures à la LMA, par contre pour l'acétaldéhyde les valeurs trouvées sont considérées comme voisine du seuil d'apparition d'odeur et du goût dans les eaux embouteillées qui est compris entre 20 et 40 $\mu\text{g.L}^{-1}$. L'estimation de la concentration à la date de péremption a montré que les concentrations du FA estimées après 1 an ou 2 ans ont été inférieures à la LMA. Cependant, les concentrations d'acétaldéhyde trouvées dans les échantillons issus de marques Libanaises après incubation à 40°C sont à peu près 10 fois supérieures au seuil d'odeur et de goût dans les eaux embouteillées et par conséquent sont capables de modifier les propriétés organoleptiques de l'eau. C'est pourquoi il serait intéressant de compléter cette étude par une analyse sensorielle, capable de relier l'évolution de la concentration de l'AA aux modifications organoleptiques de l'eau minérale en question. Par contre les échantillons français conditionnés dans du PET ne présentent pas des migrations quantifiables des aldéhydes même après 10 jours d'incubation à 40°C. L'analyse de la bouteille en verre après 20 jours à 40°C n'a montré aucune trace de ces 3 aldéhydes. L'absence des aldéhydes dans l'eau conditionnée en verre confirme que la présence du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde est liée à la qualité du matériau en PET. Il sera donc recommandé de respecter les conditions de conservation de base: stockage à l'abri de la lumière et de la chaleur, conservation des bouteilles au réfrigérateur à 4°C, respect de la Date Limite d'Utilisation Optimale (DLUO) et transport dans des moyens fermés et climatisés.

L'analyse des composés semi volatils a été réalisée par SPME-GC-FID en mode immersion après une optimisation des facteurs de la SPME (temps, température d'extraction et concentration en NaCl) par la méthodologie de surfaces de réponse à l'aide d'un plan d'expérience sur une fibre en PDMS/DVB. les conditions optimales trouvées par le logiciel NemrodW sont les suivantes : temps d'extraction 90 min, température d'extraction 80°C et concentration en NaCl 0,11 g.mL^{-1} avec une désirabilité globale de 0,89. La méthode SPME-GC-FID a été validée pour le DMP, le DEP, le DIBP, le DBP et le BBP dans la gamme de 3 à 15 $\mu\text{g.L}^{-1}$. L'analyse des phtalates dans 65 échantillons d'eau a montré dans tous les cas,

l'absence des 8 phtalates étudiés, même après l'exposition de certains échantillons à des conditions sévères telles que l'incubation à 40°C pendant 20 jours et l'exposition à la lumière solaire à une température moyenne de 35°C pendant 5 mois. Cependant, l'analyse d'un échantillon incubé 20 jours à 40°C par SPME-GC-MS a montré la présence du diéthylphtalate à une teneur inférieure à la LQ ($3 \mu\text{g.L}^{-1}$) et des hydrocarbures.

L'analyse des BTEX et du styrène a été réalisée par HS-Trap-GC-FID. La méthode a été validée avec une limite de quantification égale à $3 \mu\text{g.L}^{-1}$ valeur inférieure aux LMA pour les BTES. L'analyse de 16 bouteilles d'eau conservées dans nos laboratoires à la température ambiante ne montre aucune trace de contamination d'ethylbenzène et du styrène. Le benzène et le toluène ont été détectés à une concentration inférieure à la LQ ($3 \mu\text{g.L}^{-1}$) dans trois bouteilles issues de deux marques différentes et d'un même lieu d'embouteillage. L'analyse des bouteilles incubées à 40°C pendant 10 jours a montré que la migration des BTES a été détectée seulement pour le toluène, sachant qu'il a été aussi détecté dans les bouteilles non incubées. Toutefois, les concentrations détectées sont inférieures à la LQ et par ce fait les taux de migration ne peuvent pas être quantifiés. Les résultats des bouteilles exposées 5 mois en plein air, sous le soleil et avec une température moyenne de 35°C ne montrent aucune migration des BTES suite à ces conditions de stockage poussées.

L'analyse des composés volatils dans l'eau embouteillée et dans le PET a été réalisée par HS-Trap-GC-MS. L'analyse du PET a montré la présence des hydrocarbures, des aldéhydes, des alcools, et des cétones. L'analyse de l'eau a montré la présence des hydrocarbures, des cétones et des terpènes.

Dans une étude ultérieure, la modélisation de la migration des analytes cibles pourrait permettre de mieux cerner l'impact potentiel des contaminants. En outre, d'autres contaminants méritent d'être recherchés tels que les oligomères, les colorants et l'antimoine comme migrants du PET. En plus, la qualité des boissons gazeuses, des jus de fruits et des yaourts embouteillés dans du PET ou dans d'autres matériaux fera l'objet de futurs projets, pour une meilleure évaluation des risques sanitaires liés à l'alimentation humaine au Liban.

Références bibliographiques

[82/711/CEE] : Directive 82/711/CEE du Conseil, du 18 octobre 1982, établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 1982, L297, p. 26-30.

[85/572/CEE] : Directive 85/572/CEE du Conseil, du 19 décembre 1985, fixant la liste des simulants à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 1985, L372, p. 14-21.

[89/109/CEE] : Directive 89/109/CEE de la Commission, du 21 décembre 1988, relative au rapprochement des législations des Etats membres concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 1989, L040, p. 38-44.

[90/128/CEE] : Directive 90/128/CEE du Conseil, du 23 février 1990, concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 1990, L075, p. 19-40.

[97/48/CEE] : Directive 97/48/CEE de la Commission, du 29 juillet 1997, portant deuxième modification de la directive 82/711/CEE du Conseil établissant les règles de base nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer au contact avec les denrées alimentaires, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 1997, L222, p. 10-15.

[2002/72/CEE]: Commission Directive 2002/72/EC of 6 August 2002 relating to plastic materials and articles intended to come into contact with foodstuffs, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 2002, L220, p. 18-58.

[1935/2004] : Règlement No 1935/2004 du parlement européen et du conseil, du 27 octobre 2004, concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 2004, L338, p. 4-17.

[282/2008] : Règlement (CE) No 282/2008 de la commission du 27 mars 2008, relatif aux matériaux et aux objets en matière plastique recyclée destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et modifiant le règlement (CE) no 2023/2006, *Journal officiel de l'Union européenne*, 2008, L 86, p. 9-18.

[10/2011]: Commission regulation (EU) No 10/2011, of 14 January 2011, on plastic materials and articles intended to come into contact with food, *Journal Officiel des Communautés Européennes*, 2011, L12, p. 1-89.

A.

[AL-MUDHAF, H.F. et al., 2009]: AL-MUDHAF, H.F., ALSHARIFI, F.A., ABU-SHADY, A.S.I., A survey of organic contaminants in household and bottled drinking waters in Kuwait, *Science of the total environment*, 2009, 407, p. 1658-1668.

[AMIRIDOU, D. et VOUTSA, D., 2011]: AMIRIDOU, D., VOUTSA, D., Alkylphenols and phthalates in bottled waters, *Journal of Hazardous Materials*, 2011, 185, p. 281-286.

[ARAMBARRI, I. et al., 2004]: ARAMBARRI, I., LASA, M., GARCIA, R., MILLÁN, E., Determination of fuel dialkyl ethers and BTEX in water using headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–flame ionization detection, *Journal of Chromatography A*, 2004, 1033, p. 193-203.

[ASHBY, R., 1988]: ASHBY, R., Migration from polyethylene terephthalate under all conditions of use, *Food Additives and Contaminants*, 1988, 5, 1, p. 485-492.

[ASSADI, R. et al., 2004]: ASSADI, R., COLIN, X., VERDU, J., Irreversible structural changes during PET recycling by extrusion, *Polymer*, 2004, 45, p. 4403-4412.

[AURAS, R. et al., 2006]: AURAS, R., HARTE, B., SELKE, S., Sorption of ethyl acetate and d-limonene in poly(lactide) polymers, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2006, 86, 648–656.

[AWAJA, F. et PAVEL, D., 2005]: AWAJA, F., PAVEL, D., Recycling of PET, *European Polymer Journal*, 2005, 41, 7, p. 1453-1477.

B.

[BACH, C. et al., 2012]: BACH, C., DAUCHY, X., CHAGNON, M.C., ETIENNE, S., Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed, *Water Research*, 2012, 46, p. 571-583.

[BALAFAS, D. et al., 1999]: BALAFAS, D., SHAW, K.J., WHITFIELD, F.B., Phthalate and adipate esters in Australian packaging materials, *Food Chemistry*, 1999, 65, p. 279-287.

[BANER, A.L. et al., 1994a]: BANER, A.L., FRANZ, R., PIRINGER, O., Alternative methods for the determination and evaluation of migration potential from polymeric contact materials. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 1994a, 90, 5, p. 137-143.

[BANER, A.L. et al., 1994b]: BANER, A.L., FRANZ, R., PIRINGER, O., Alternative methods for the determination and evaluation of migration potential from polymeric contact materials. *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 1994b, 90, 6, p. 181-185.

[BANOS, C.E. et SILVA, M., 2009a]: BANOS, C.E., SILVA, M., In situ continuous derivatization/pre-concentration of carbonyl compounds with 2,4-dinitrophenylhydrazine in

aqueous samples by solid-phase extraction Application to liquid chromatography determination of aldehydes, *Talanta*, 2009, 77, p. 1597-1602.

[BANOS, C.E. et SILVA, M., 2009b]: BANOS, C.E., SILVA, M., Comparison of several sorbents for continuous in situ derivatization and preconcentration of low-molecular mass aldehydes prior to liquid chromatography–tandem mass spectrometric determination in water samples, *Journal of Chromatography A*, 2009, 1216, p. 6554-6559.

[BARANI, F. et al., 2006]: BARANI, F., DELL'AMICO, N., GRIFFONE, L., SANTORO, M., TARABELLA, C., Determination of Volatile Organic Compounds by Headspace Trap, *Journal of Chromatographic Science*, 2006, 44, p. 1-6.

[BAYER, F.L., 1997]: BAYER F.L., The threshold of regulation and its application to indirect food additive contaminants in recycled plastics, *Food Additives and Contaminants*, 1997, 14, p. 661-670.

[BAYER, F.L., 2002]: BAYER F.L., Polyethylene terephthalate recycling for food-contact applications: testing, safety and technologies: a global perspective, *Food Additives and Contaminants*, 2002, 19, Supplement, p. 111-134.

[BEGLEY, T.H. et HOLLIFIELD, H.C., 1990a]: BEGLEY, T.H., HOLLIFIELD, H.C., Evaluation of polyethylene terephthalate cyclic trimer migration from microwave food packaging using temperature-time profiles, *Food Additives and Contaminants*, 1990a, 7, 3, p. 339-346.

[BEGLEY, T.H. et HOLLIFIELD, H.C., 1990b]: BEGLEY, T.H., HOLLIFIELD, H.C., High-performance liquid chromatographic determination of migrating poly(ethylene terephthalate) oligomers in corn oil, *Journal of Agricultural Food Chemistry*, 1990b, 38, p. 145-148.

[BEGLEY, T.H. et al., 1995]: BEGLEY, T.H., GAY, M.G., HOLLIFIELD, H.C., Determination of migrants in and migration from nylon food packaging, *Food additives and contaminants*, 1995, 12, 5, p. 671-676.

[BERENS, A.R. et HOPFENBERG, H.B., 1982]: BERENS, A.R., HOPFENBERG, H.B., Diffusion of organic vapors at low concentrations in glassy PVC, Polystyrène, and PMMA, *Journal of Membrane Science*, 1982, 10, p. 283-303.

[BESNOIN, J.M. et CHOI, K.Y., 1989]: BESNOIN, J.M., CHOI, K.Y., Identification and characterization of reaction byproducts in the polymerisation of polyethylene terephthalate. *Journal of Macromolecular Science - Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, 1989, 29, 1, p. 55-81.

[BEZERRA, M.A. et al., 2008]: BEZERRA, M.A., SANTELLI, R.E., OLIVEIRA, E.P., VILLAR, L.S., ESCALEIRA, L.A., Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry, *Talanta*, 2008, 76, p. 965–977

[BISCARDI, D. et al., 2003]: BISCARDI, D., MONARCA, S., DE FUSCO, R., SENATORE, F., POLI, P., BUSCHINI, A., ROSSI, C., ZANI, C., Evaluation of the migration of mutagens/carcinogens from PET bottles into mineral water by Tradescantia/micronuclei test, Comet assay on leukocytes and GC/MS, *Science of the Total Environment*, 2003, 302, p. 101–108.

[BORDIVAL, M., 2009] : BORDIVAL Maxime, *Modélisation et optimisation numérique de l'étape de chauffage infrarouge pour la fabrication de bouteilles en pet par injection-soufflage*, 214p. Thèse : Mécanique Numérique : Paris : 2009.

[BOVE, L. et al., 1996a]: BOVE, L., D'ANIELLO, C., GORRASI, G., GUADAGNO, L., VITTORIA, V., Transport properties of dichloromethane in glassy polymers .VI. Poly(ethylene Terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 1996a, 62, 7, p. 1035-1041.

[BOVE, L. et al., 1996b]: BOVE, L., D'ANIELLO, C., GORRASI, G., GUADAGNO, L., VITTORIA, V., Transport properties of the mesomorphic form of PET, *Polymer*, 1996b, 37, p. 5309-5311.

[BURGOT, G. et PELLERIN, F., 2003]: BURGOT, G., PELLERIN, F., Microextraction en phase solide (SPME), *Techniques de l'Ingénieur*, année, P1430, p. 1-20.

C.

[CAMPANELLI, J.R. et al., 1993]: CAMPANELLI, J.R., KAMAL, M.R., COOPER, D.G., Kinetic study of the hydrolytic degradation of polyethylene terephthalate at high temperatures, *Journal of Applied Polymer Science*, 1993, 48, 3, p. 443-451.

[CAO, X.L., 2008]: CAO, X.L., Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2008, 1178, 231-238.

[CAO, X.L., 2010]: CAO X.L., Phthalate Esters in Foods: Sources, Occurrence, and Analytical Methods, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2010, 9, 1, p. 21-43.

[CARETTE, L., 1992]: CARETTE, L., Stabilisants, *Techniques de l'ingénieur*, 1992, A3232, p. 1-22

[CARRILLO, J.D. et al., 2007]: CARRILLO, J.D., SALAZAR, C., MORETA, C., TENA, M.T., Determination of phthalates in wine by headspace solid-phase microextraction followed by gas chromatography–mass spectrometry: Fibre comparison and selection, *Journal of Chromatography A*, 2007, 1164, p. 248-261.

[CARTA, D. et al., 2003] : CARTA, D., CAO, G., D'ANGELI, C., Chemical recycling of poly(ethylene terephthalate) (PET) by hydrolysis and glycolysis, *Environmental Science & Pollution Research*, 2003, 10, 6, p. 390 - 394.

- [CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]: CASAJUANA, N., LACORTE, S., Presence and release of phthalic esters and other endocrine disrupting compounds in drinking water, *Chromatographia*, 2003, 57, 9-10, p. 649-655.
- [CASTLE, L. et al., 1988]: CASTLE, L., MERCER, A.J., GILBERT, J., Gas chromatographic-mass spectrometric determination of adipate-based polymeric plasticizers in foods. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*, 1988, 71, 2, p. 394-396.
- [CASTLE, L. et al., 1989]: CASTLE, L., MAYO, A., GILBERT, J., Migration of plasticizers from printing inks into food, *Food Additives and Contaminants*, 1989a, 6, p. 437-443.
- [CERETTI, E. et al., 2010]: CERETTI, E., ZANI, C., ZERBINI, I., GUZZELLA, L., SCAGLIA, M., BERNA, V., DONATO, F., MONARCA, S., FERETTI, D., Comparative assessment of genotoxicity of mineral water packed in polyethylene terephthalate (PET) and glass bottles, *Water Research*, 2010, 44, p. 1462-1470.
- [CHEN, J.W. et CHEN, L.W., 1999]: CHEN, J.W., CHEN, L.W., The kinetics of diethylene glycol formation from bis(hydroxyethyl) terephthalate with antimony catalyst in the preparation of PET. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1999, 37, 12, p. 1797-1803.
- [CHEVALIER, L. et al., 2001]: CHEVALIER, L., MARCO, Y., REGNIER, G., Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET, *Mécaniques & Industries*, 2001, 2, p. 229-248.
- [CIOLACU, C.F.L. et al., 2006]: CIOLACU, C.F.L., CHOUDHURY, N.R., DUTTA, N.K., Colour Formation of Poly(ethylene terephthalate) during Melt Processing, *in Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91, 4, p. 875-885.
- [CONSTANTIN, E. et SCHNELL, A., 1986]: CONSTANTIN, E., SCHNELL, A., Spectrométrie de masse. Principes et applications, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, 1986, p. 1-151.
- [COTE, G., 1998]: COTE, G., Extraction liquide-liquide – Présentation Générale, *Techniques de l'Ingénieur*, 1998, J2760, p. 1-8.
- [COUSINS, I. et MACKAY, D., 2000]: COUSINS, I., MACKAY, D., Correlating the physical-chemical properties of phthalate esters using the 'three solubility' approach, *Chemosphere*, 2000, 41, p. 1389-1399.
- [CROS, S., 2007]: CROS, S., Propriétés barrières des polymères utilisés en emballage, *Techniques de l'ingénieur*, 2007, AM3160, p. 1-13.
- [CZÉGÉNY, Z.S., et al., 2012]: CZÉGÉNY, Z.S., JAKAB, E., BLAZSO, M., BHASKAR, T., SAKATA, Y., Thermal decomposition of polymer mixtures of PVC, PET and ABS containing brominated flame retardant: Formation of chlorinated and brominated organic compounds, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2012, 96, p. 69-77.

D.

[DABROWSKA, A. et al., 2003]: DABROWSKA, A., BORCZ, A., NAWROCKI, J., Aldehyde contamination of mineral water stored in PET bottles, *Food Additives and Contaminants*, 2003, 20, 12, p. 1170-1177.

[DENIS, G., 1989] : DENIS, G., Extrusion-soufflage et injection-soufflage avec ou sans bi-étirage, *Techniques de l'ingénieur*, 1996, A3700, p. 1-26.

[DEPLEDT, F., 1989] : DEPLEDT, F., Risques organoleptiques pour l'aliment liés aux migrations, *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*, 2^{ème} édition, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, BUREAU Gilbert, MULTON Jean-Louis, Édition Lavoisier TEC et DOC, Paris, 1989, p. 57-63.

[DE SCHUTTER, D.P. et al., 2008]: DE SCHUTTER, D.P., SAISON, D., DELVAUX, F., DERDELINCKX, G., ROCK, J.M., NEVEN, H., DELVAUX, F.R., Optimisation of wort volatile analysis by headspace solid-phase microextraction in combination with gas chromatography and mass spectrometry, *Journal of Chromatography A*, 2008, 1179, p. 75-80.

[DEVLEIGHERE, F. et al., 1998]: DEVLIEGHERE, F., DE MEULENAER, B., DEMYTTENAERE, J., HUYGHERBAERT, A., Evaluation of recycled HDPE milk bottles for food applications, *Food Additives and Contaminants*, 1998, 15, 3, p. 336-345.

[DI FELICE, R. et al., 2008]: DI FELICE, R., CAZZOLA, D., COBROR, S., ORIANI, L., Oxygen permeation in PET bottles with passive and active walls, *Packaging Technology and Science*, 2008, 21, 7, p. 405-415.

[DUCRUET, V. et al., 1996]: DUCRUET, V., RASSE, A., FEIGENBAUM, A., Food and packaging interactions: Use of methyl red as probe for PVC swelling by fatty acid esters, *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62, p. 1745-1752.

[DUTRA, C. et al., 2011]: DUTRA, C., PEZO, D., FREIRE, M.T.A., NERIN, C., REYES, F.G., Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes, *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218, p. 1319-1330.

[DZIECIOL, M. et TRZESZCZYNSKI, J., 1998]: DZIECIOL, M., TRZESZCZYNSKI, J., Studies of temperature influence on volatile thermal degradation products of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Applied Polymer Science*, 1998, 69, 12, p. 2377-2381.

[DZIECIOL, M. et TRZESZCZYNSKI, J., 2000]: DZIECIOL, M., TRZESZCZYNSKI, J., Volatile products of poly(ethylene terephthalate) thermal degradation in nitrogen atmosphere, *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 77, 9, p. 1894-1901.

E.

[EDGE, M. et al., 1995]: EDGE, M., WILES, R., ALLEN, N.S., MCDONALD, W.A., MORTLOCK, S.V., Identification of luminescent species contributing to the yellowing of poly(ethylene terephthalate) on degradation, *Polymer*, 1995, 36, 2, p. 227-234.

[EDGE, M. et al., 1996]: EDGE, M., WILES, R., ALLEN, N.S., MCDONALD, W.A., MORTLOCK, S.V., Characterisation of the species responsible for yellowing in melt degraded aromatic polyesters – I: Yellowing of poly(ethylene terephthalate) , *Polymer Degradation and Stability*, 1996, 53, p. 141-151.

F.

[FABRIS, S. et al., 2010]: FABRIS, S., FREIRE, M.T.A., WAGNER, R., REYES, F.G., A method to determine volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packages by HDC-GC-FID and its application to post-consumer materials, *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas*, 2010, 30, 4, p. 1046-1055.

[FARAHANI, H. et al., 2007]: FARAHANI, H., NOROUZI, P., DINARVAND, R., GANJALI, M.R., Development of dispersive liquid–liquid microextraction combined with gas chromatography–mass spectrometry as a simple, rapid and highly sensitive method for the determination of phthalate esters in water samples, *Journal of Chromatography A*, 2007, 1172, p. 105-112.

[FAYOUX, S.C. et al., 1997]: FAYOUX, S.C., SEUVRE, A., VOILLEY, A., Aroma transfers in and through plastic packagings: orange juice and d-limonene. A review part I: orange juice aroma sorption, *Packaging Technology and science*, 1997, 10, p. 68-82.

[FEIGENBAUM, A. et al., 1993]: FEIGENBAUM, A., RIQUET, A. M., DUCRUET, V., SCHOLLER, D., Safety and quality of foodstuffs in contact with plastic materials: A structural approach, *Journal of Chemical Education*, 1993, 70, 11, p. 883-null.

[FEIGENBAUM, A. et al. 1997]: FEIGENBAUM, A., LAOUBI, S., VERGNAUD, J.M., Kinetics of diffusion of a pollutant from a recycled polymer through a fonctionnal barrier: recycling plastics for food packaging, *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, 66, 3, p. 597-607.

[FEIGENBAUM, A., 1998]: FEIGENBAUM, A., Evaluation de la migration des matériaux plastiques au contact des aliments par des méthodes alternatives, *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, 2^{ème} édition, BUREAU Gilbert, MULTON Jean-Louis, Edition Lavoisier Tec et Doc, Paris, 1998, p. 71-103.

[FEIGENBAUM, A., 2002] : FEIGENBAUM, A., Migration des emballages plastiques vers les aliments. Évaluation de l'exposition des consommateurs, *Sécurité alimentaire du*

consommateur, 2^{ème} édition, Collection Sciences et Techniques Agroalimentaires, MOLL Manfred, MOLL Nicole, Édition Lavoisier TEC et DOC, Paris, 2002, p. 355-391.

[FEIGENBAUM, A. et al., 2005]: FEIGENBAUM, A., DOLE, P., AUCEJO, S., DAINELLI, D., GARCIA, C.D.L.C., HANKEMEIER, T., N'GONO, Y., PAPASPYRIDES, C.D., PASEIRO, P., PASTORELLI, S., PAVLIDOU, S., PENNARUN, P.Y., SAILLARD, P., VIDAL, L., VITRAC, O., VOULZATIS, Y., Functional barriers: Properties and evaluation, *Food Additives and Contaminants*, 2005, 22, 10, p. 956 - 967.

[FEIGENBAUM, A. et BARTHELEMY, E., 2006]: FEIGENBAUM, A., BARTHELEMY, E., Evaluation sanitaire des matériaux en poly(éthylène téréphtalate) recyclés utilisés en tant que matériaux au contact des denrées alimentaires et de l'eau de boisson. *Agence française de sécurité sanitaire des aliments*, 2006, p. i-61

[FENET, H. et al., 2001]: FENET, H., RASSE, J., KELLY, M., LARROQUE, M., Interactions aliments/matériaux : utilisation de la micro-extraction en phase solide pour la détection de composés migrants : une étude avec des composés modèles en solution aqueuse, *Ann. Fals. Exp. Chim.*, 2001, 94, 956, p. 263-272.

[FENG, Y.L. et al., 2005]: FENG, Y.L., ZHU, J., SENSENSTEIN, R., Development of a headspace solid-phase microextraction method combined with gas chromatography mass spectrometry for the determination of phthalate esters in cow milk, *Analytica Chimica Acta*, 2005, 538, p. 41-48.

[FERON, V.J. et al. 1994]: FERON, V.J., JETTON, J., DE KRUIJF, N., VAN DEN BERG, F., Polyethylene terephthalate bottles (PRBs): a health and safety assessment, *Food Additives and Contaminants:Part A*, 1994, 11, 5, p. 571-594.

[FERREIRA, S.L.C. et al., 2007]: FERREIRA, S.L.C., BRUNS, R.E., DA SILVA, E.G.P., DOS SANTOS, W.N.L., QUINTELLA, C.M., DAVID, J.M., DE ANDRADE, J.B., BREITKREITZ, M.C., ISABEL CRISTINA SALES FONTES JARDIM, I.C.S., NETO, B.B., Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems, *Journal of Chromatography A*, 2007, 1158, p. 2–14.

[FIERENS, T. et al., 2012]: FIERENS, T., SERVAES, K., VAN HOLDERBEKE, M., GEERTS, L., DE HENAUW, S., SIOEN, I., VANERMEN, G., Analysis of phthalates in food products and packaging materials sold on the Belgian market, *Food and Chemical Toxicology*, 2012, 50, p. 2575–2583.

[FRANZ, R. et al., 1996]: FRANZ, R., HUBER, M., PIRINGER, O.G., DAMANT, A.P., JICKELLS S.M., CASTLE L., Study of functional barrier properties of multilayer recycled PET bottles for soft drinks, *Journal of Agricultural Food and Chemistry*, 1996, 44, p. 892-897.

[FRANZ, R. et al., 1997]: FRANZ, R., HUBER, M., PIRINGER, O., Presentation and experimental verification of a physico-mathematical model describing the migration across

functional barrier layers into foodstuffs, *Food Additives and Contaminants*, 1997, 14, 6-7, p. 627-640.

[FRANZ, R. et al., 2004]: Franz, R., Mauer, A., Welle, F., European survey on post-consumer poly(ethylene terephthalate) materials to determine contamination levels and maximum consumer exposure from food packages made from recycled PET, *Food Additives & Contaminants*, 2004, 21, 3, p. 265- 286.

[FRANZ, R. et Welle, F., 2008]: Franz, R., Welle, F., Investigation of non-intentionally added substances (NIAS) in PET bottles and closures, *Poster presentation at the 4th International Symposium on Food Packaging*, 19-21 November 2008, Prague.

[FSA, 2007]: Report FD07/01: An investigation into the reaction and breakdown products from starting substances used to produce food contact plastics, *Food Standards Agency*, 2007, London.

[FUZESSERY, S., 1997] : FUZESSERY, S., Poly (éthylène téréphthalate) (PET) pour films et feuilles, *Techniques de l'ingénieur*, 1997, A3375, p. 1-6.

G.

[GELOVER, S. et al., 2000]: GELOVER, S., BANDALA, E.R., LEAL-ASCENCIO, T., PEREZ, S., MARTINEZ, E., GC-MS Determination of Volatile Organic Compounds in Drinking Water Supplies in Mexico, *Environmental Toxicology*, 2000, 15, p. 131-139.

[GOYDAN, R. et al., 1990]: GOYDAN, R., SCHWOPE, A.D., REID, R.C., CRAMER, G., High temperature migration of antioxidants from polyolefins, *Food Additives and Contaminants*, 1990, 7, 3, p. 323-337.

[GIROIS, S., 2004]: GIROIS, S., Stabilisation des plastiques Principes généraux, *Techniques de l'ingénieur*, 2004, AM3232, p. 1-14.

H.

[HAMDANI, M. et FEIGENBAUM, A., 1996]: HAMDANI, M., FEIGENBAUM, A., Migration from plasticized poly(vinyl chloride) into fatty media : importance of simulant selectivity for the choice of volatile fatty simulants, *Food Additives and Contaminants*, 1996, 13, 6, p. 717-730.

[HASHEMI, M. et al., 2012]: HASHEMI, M., JAHANSHAHI, N., HABIBI, A., Application of ultrasound-assisted emulsification microextraction for determination of benzene, toluene, ethylbenzene and o-xylene in water samples by gas chromatography, *Desalination*, 2012, 288, p. 93-97.

[HENNION, M.C., 1999]: HENNION, M.C., Solid-phase extraction: method development, sorbents, and coupling with liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1999, 856, p. 3-54.

[HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. et al., 1999]: HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., CATALÁ, R., GAVARA, R., Effect of Sorbed Oil on Food Aroma Loss through Packaging Materials, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1999, 47, p. 4370-4374.

[HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P. et al., 2001]: HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P., CATALÁ, R., GAVARA, R., Food aroma partition between packaging materials and fatty food stimulants, *Food Additives and Contaminants*, 2001, 18, 7, p. 673-682.

[HOLADOVA, K. et al., 2007]: HOLADOVA, K., PROKUPKOVA, G., HAJŠLOVA, J., POUŠTKA, J., Headspace solid-phase microextraction of phthalic acid esters from vegetable oil employing solvent based matrix modification, *Analytica Chimica Acta*, 2007, 582, p. 24-33.

[HOLLAND, B.J. et HAY, J.N., 2002]: HOLLAND, B.J., HAY, J.N., The thermal degradation of PET and analogous polyesters measured by thermal analysis – Fourier transform infrared spectroscopy, *Polymer*, 2002, 43, p. 1835-1847.

I.

[ILSI, 2000]: Packaging materials: 1. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications, *International Life Science Institute*, 2000, Brussels (Belgium).

[INCARNATO, L. et al., 2000]: INCARNATO, L., SCARFATO, P., DI MAIO, L., ACIERNO, D., Structure and rheology of recycled PET modified by reactive extrusion, *Polymer*, 2000, 41, p. 6825-6831.

[INERIS]: INERIS, Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques, Disponible en ligne sur : www.ineris.fr/substances/fr

[INRS]: www.inrs.fr

J.

[JEN, Z.C., 2002]: JEN, Z.C., Manufacturing method of copolyester for low acetaldehyde content of PET bottles, *United States Patent*, 2002, US 6,489,434 B2, p. 1-5.

[JI, J. et al., 2006]: JI, J., DENG, C., SHEN, W., ZHANG, X., Field analysis of benzene, toluene, ethylbenzene and xylene in water by portable gas chromatography–microflame ionization detector combined with headspace solid-phase microextraction, *Talanta*, 2006, 69, p. 894-899.

[JOHNS, S.M. et al., 1995]: JOHNS, S.M., GRAMSHAW, J.W., CASTLE, L., JICKELLS, S.M., Studies on functional barriers to migration.1. Transfer of benzophenone from printed paperboard to microwaved food, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 1995, 91, p. 69-73.

K.

[KAVCAR, P. et al., 2006]: KAVCAR, P., ODABASI, M., KITIS, M., INAL, F., SOFUOGLU, S.C., Occurrence, oral exposure and risk assessment of volatile organic compounds in drinking water for Izmir, *water research*, 2006, 40, p. 3219-3230.

[KAYALI, N. et al., 2006]: KAYALI, N., TAMAYO, F.G., POLO-DIEZ, L.M., Determination of diethylhexyl phthalate in water by solid phase microextraction coupled to high performance liquid chromatography, *Talanta*, 2006, 69, p. 1095-1099.

[KELLY, M.T. et LARROQUE, M., 1999]: KELLY, M.T., LARROQUE, M., Trace determination of diethylphthalate in aqueous media by solid-phase microextraction - liquid chromatography, *Journal of Chromatography A*, 1999, 841, 2, p. 177-185.

[KERESZTES, S. et al., 2009]: KERESZTES, S., TATÁR, E., MIHUCZ, V.G., VIRÁG, I., MAJDIK, C., ZÁRAY, G., Leaching of antimony from polyethylene terephthalate (PET) bottles into mineral water, *Science of the Total Environment*, 2009, 407, 16, p. 4731-4735.

[KHODER, K., 2011]: KHODER Khaled, Optimisation de composants hyperfréquences par la technique des plans à surfaces de réponses, 205p. These : Electronique des Hautes Fréquences, Photonique et Systèmes : LIMOGES : 2011.

[KONKOL, L., 2004]: KONKOL Lidia, *Contaminants levels in recycled PET plastic*, 319p. These: Environment and Biotechnology: Victoria (Australia): 2004.

[KOVARSKAYA, B.M. et al. 1968]: KOVARSKAYA, B.M., LEVANTOVSKA, I.I., BLYUMENFEL'D, A.B., DRALYUK, G.V., Thermooxidative degradation of poly(ethylene terephthalate), *Plasticheskie Massy*, 1968, 5, p. 42-46.

[KUBINEC, R. et al., 2005]: KUBINEC, R., ADAMUSCIN, J., JURDAKOVA, H., FOLTIN, M., OSTROVSKY, I., KRAUS, A., SOJAK, L., Gas chromatographic determination of benzene, toluene, ethylbenzène and xylenes using flame ionization detector in water samples with direct aqueous injection up to 250µl, *Journal of Chromatography A*, 2005, 1084, p. 90-94.

L.

[LAOUBI, S. et VERGNAUD, J.M., 1995]: LAOUBI, S., VERGNAUD, J.M., Process of contaminant transfer through a food package made of a recycled film and a functional barrier, *Packaging Technology and Science*, 1995, 8, p. 97-110.

[LAU, O.W. et WONG, S.K., 2000]: LAU, O.W., WONG, S.K., Contamination in food from packaging material, *Journal of Chromatography A*, 2000, 882, p. 255-270.

[LAUNAY, A. et al., 1994]: LAUNAY, A., THOMINETTE, F., VERDU, J., Hydrolysis of poly (ethylene terephthalate): a kinetic study, *in Polymer Degradation and Stability*, 1994, 46, p. 319-324.

[LAUNAY, A. et al., 1999]: LAUNAY, A., THOMINETTE, F., VERDU, J., Hydrolysis of poly(ethylene terephthalate). A steric exclusion chromatography study, *Polymer Degradation and Stability*, 1999, 63, 3, p. 385-389.

[LEBOSSE, R. et al., 1997]: LEBOSSE, R., DUCRUET, V., FEIGENBAUM, A., Interactions between reactive aroma compounds from model citrus juice with polypropylene packaging film, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 1997, 45, p. 2836-2842.

[LEE, C.K. et al., 2004]: LEE, C.K., CHAO, H.P., LEE, J.F., Effects of organic solutes properties on the volatilization processes from water solutions, *Water Research*, 2004, 38, p. 365-374.

[LEE, M.R. et al., 2007]: LEE, M.R., CHANG, C.M., DOU, J., Determination of benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes in water at sub-ng l⁻¹ levels by solid-phase microextraction coupled to cryo-trap gas chromatography–mass spectrometry, *Chemosphere*, 2007, 69, p. 1381-1387.

[LEIVADARA, S.V. et al., 2008]: LEIVADARA, S.V., NIKOLAOU, A.D., LEKKAS, T.D., Determination of organic compounds in bottled waters, *Food Chemistry*, 2008, 108, p. 277-286.

[LICKLY, T.D. et al., 1990]: LICKLY, T.D., BELL, C.D., LEHR, K.M., The migration of Irganox 1010 antioxidant from high-density polyethylene and polypropylene into a series of potential fatty-food stimulants, *Food Additives and Contaminants*, 1990, 7, 6, p. 805-814.

[LINDSAY, S., 1992]: LINDSAY, S., High performance liquid chromatography, Barnes, J., 4^{ème} édition, Londres, 1992, p. 212-287.

[LINSSEN, J. et al., 1995]: LINSSEN, J., REITSMA, H., COZIJNSEN, J., Static headspace gas chromatography of acetaldehyde in aqueous foods and polythene terephthalate, *Z Lebensm Unters Forsch*, 1995, 201, p. 253-255.

[LORD, H. et PAWLISZYN, J., 2000]: LORD, H., PAWLISZYN, J., Evolution of solid-phase microextraction technology, *Journal of chromatography A*, 2000, 885, 153-193.

[LUKS-BETLEJ, K. et al., 2001]: LUKS-BETLEJ, K., POPP, P., JANOSZKA, B., PASCHKE, H., Solid-phase microextraction of phthalates from water, *Journal of Chromatography A*, 2001, 938, p. 93-101.

M.

[MARCO, Y. et al., 2004]: MARCO, Y., CHEVALIER, L., CHAOUICHE, M., Induced crystallization and orientation in PET under biaxial strain state. Cristallisation et orientation induites du PET sous sollicitations biaxiales, *Mécanique and Industries*, 2004, 5, 4, p. 497-505.

[MAUER, A. et Welle, F., 2008]: MAUER, A., Welle, F., Investigation of the acetaldehyde content of PET raw materials, PET preforms and PET bottles, *Poster presentation at the 4th International Symposium on Food Packaging*, 19-21 November 2008, Prague.

[MESSADI, D. et VERGNAUD, J.M., 1982]: MESSADI, D., VERGNAUD, J.M., Plasticizer transfer from plasticized PVC into ethanol-water mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 1982, 27, p. 3945-3955.

[MILTZ, J., 1998]: MILTZ, J., Approaches to deal with the issue of plastic packages and the environmental, *Macromolecular Symposia*, 1998, 135, 1, p. 265-275.

[MOISAN, J.Y., 1980] : MOISAN, J.Y., Diffusion des additifs du polyéthylène-I, Influence de la nature du diffusant, *European Polymer Journal*, 1980, 16, 10, p. 979-987.

[MONTUORI, P. et al., 2008]: MONTUORI, P., JOVER, E., MORGANTINI, M., BAYONA, J. M., TRIASSI, M., Assessing human exposure to phthalic acid and phthalate esters from mineral water stored in polyethylene terephthalate and glass bottles, *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2008, 25, 4, p. 511-518.

[MUNCKE, J., 2009]: MUNCKE, J., Exposure to endocrine disrupting compounds via the food chain: Is packaging a relevant source? *Science of the Total Environment*, 2009, 407, 16, p. 4549-4559.

[MUTSUGA, M. et al., 2005]: MUTSUGA, M., TOJIMA, T., KAWAMURA, Y., TANAMOTO, K., Survey of formaldehyde, acetaldehyde and oligomers in polyethylene terephthalate food-packaging materials, *Food Additives and Contaminants*, 2005, 22, 8, p. 783-789.

[MUTSUGA, M. et al., 2006]: MUTSUGA, M., KAWAMURA, Y., SUGITA-KONISHI, Y., HARA-KUDO, Y., TAKATORI, K., TANAMOTO, K., Migration of formaldehyde and acetaldehyde into mineral water in polyethylene terephthalate (PET) bottles, *Food Additives and Contaminants*, 2006, 23, 2, p. 212-218.

N.

[Nabond]: http://www.nabond.com/TiN_nanopowder.html.

[NAÏT-ALI, K.L., 2008]: NAÏT-ALI Kako Linda, *le pet recycle en emballages alimentaires : approche expérimentale et modélisation*, 220p. Thèse : Chimie des Matériaux : Montpellier : 2008.

[NAWROCKI, J. et al., 2002]: NAWROCKI, J., DABROWSKA, A., BORCZ, A., Investigation of carbonyl compounds in bottled waters from Poland, *Water Research*, 2002, 36, 19, p. 4893-4901.

[NERÌN, C. et al., 2003]: NERÌN, C., ALBIÑANA, J., PHILO, M. R., CASTLE, L., RAFFAEL, B., SIMONEAU, C., Evaluation of some screening methods for the analysis of

contaminants in recycled polyethylene terephthalate flakes, *Food Additives and Contaminants*, 2003, 20, 7, p. 668-677.

[NF T 90-210, 2009]: NF T 90-210, Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire, Afnor, 2009, p. 1-43.

[NIELSEN, T.J. et JÄGERSTAD, I.M., 1994]: NIELSEN, T.J., JÄGERSTAD, I.M., Flavour scalping by food packaging, *Food Science and Technology*, 1994, 5, 11, p. 353-356

[NIJSSSEN, B. et al. 1996]: NIJSSSEN, B., KAMPERMAN, T., JETTEN, J., Acetaldehyde in mineral water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: Odour threshold and quantification, *Packaging Technology and Science*, 1996, 9, p. 175-185.

[NIR, M.M. et RAM, A., 1996]: NIR, M.M., RAM, A., Sorption and Migration of Organic Liquids in Poly(Ethylene Terephthalate), *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36, 6, p. 862-868

O.

[OMS, 2006]: Les lignes directrices de l'OMS en ce qui concerne la qualité de l'eau potable, mises à jour en 2006 sont la référence en ce qui concerne la sécurité en matière d'eau potable, *LENNTECK Traitement de l'eau et de l'air, Normes de l'OMS sur l'eau potable*, disponible en ligne sur : www.lenntech.fr/applications/potable/normes/normes-oms-eau-potable.

[OZLEM, K.E., 2008]: OZLEM, K.E., Acetaldehyde migration from polyéthylène téréphthalate bottles into carbonated beverages in Turkiye, *International Journal of Food Science and Technology*, 2008, 43, p. 333-338.

P.

[PACI, M. et LA MANTIA, F.P., 1998]: PACI, M., LA MANTIA, F.P., Competition between degradation and chain extension during processing of reclaimed poly(ethylene terephthalate), *Polymer Degradation and Stability*, 1998, 61, 3, p. 417-420.

[PAGE, B.D. et al., 1993]: PAGE, B.D., CONACHER, H.B., SALMINEN, J., NIXON, G.R., RIEDEL, G., MORI, B., GAGNON, J., BROUSSEAU, Y., Survey of bottled drinking water sold in Canada. Part 2. Selected volatile organic compounds, *Journal of AOAC International*, 1993, 76, 1, p. 26-31.

[PENALVER, A. et al., 2000]: PENALVER, A., POCURULL, E., BORRULL, F., MARCE, R.M., Determination of phthalate esters in water samples by solid-phase microextraction and gas chromatography with mass spectrometric detection, *Journal of Chromatography A*, 2000, 872, p. 191-201.

[PENALVER, A. et al., 2001]: PENALVER, A., POCURULL, E., BORRULL, F., MARCE, R.M., Comparison of different fibers for the solid-phase microextraction of phthalate esters from water, *Journal of Chromatography A*, 2001, 922, p. 377-384.

[PENNARUN, P.Y., 2001]: PENNARUN Pierre-Yves, *Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles*, 292p. Thèse : Chimie : Reims (France) : 2001.

[PERKINELMER]: PERKINELMER, TurboMatrix headspace and headspace trap samplers for GC, disponible en ligne sur : www.perkinelmer.com

[PICHON, V., 2006]: PICHON, V., Extraction sur phase solide pour l'analyse de composés organiques, *Techniques de l'ingénieur*, 2006, P1420, p. 1-14.

[PLANTAMURA, B. 2012] : PLANTAMURA, B., Soufflage de corps creux bi-orientés, *Techniques de l'ingénieur*, 2012, AM 3700, p. 1-24.

[POLO, M. et al., 2005]: POLO, M., LLOMPART, M., GARCIA-JARES, C., CELA, R., Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters, *Journal of Chromatography A*, 2005, 1072, p. 63-72.

[PRADEAU, D., 2006]: PRADEAU, D., Interactions emballages plastiques-aliments migration dans les aliments de composants des matériaux plastiques, *Annales pharmaceutiques françaises*, 2006, 64, 5, p. 350-357.

Q.

[QUENTIN, J.P., 2004]: QUENTIN, J.P., PET ou polyéthylènetéréphthalate, *Technique de l'ingénieur*, 2004, J 6 488, p. 1-12.

R.

[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]: REDŽEPOVIĆ, A.S., AČANSKI, M.M., VUJIĆ, D.N., LAZIĆ, V.L., Determination of carbonyl compounds (acetaldehyde and formaldehyde) in polyethylene terephthalate containers designated for water conservation, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2012, 18, 2, 155-161.

[REYNIER A., 2000]: REYNIER Alain, *Modélisation et prédiction de la migration des additifs des emballages alimentaires*, 250p. Thèse : Chimie : Reims (France) : 2000.

[REYNIER, A. et al., 2001]: REYNIER, A., DOLE, P., FEIGENBAUM, A., Additive diffusion coefficients in polyolefins II. Effect of swelling and temperature on the $D=f(M)$ correlation, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 82, p. 2434-2443.

[RICHAUD, E. et VERDU, J., 2011]: RICHAUD, E., VERDU, J., Vieillissement chimique des polymères - Cinétique de dégradation, *Techniques de l'ingénieur*, 2011, AM3152, p. 1-15.

[RIOS, J.J. et al., 2010]: RIOS, J.J., MORALES, A., MARQUEZ-RUIZ, G., Headspace solid-phase microextraction of oil matrices heated at high temperature and phthalate esters determination by gas chromatography multistage mass spectrometry, *Talanta*, 2010, 80, p. 2076-2082.

[ROGERS, C.E., 1965]: ROGERS, C.E., Solubility and diffusivity, *Physics and chemistry of the organic solid state*, FOX, D., LABES, M.M., WEISSBERGER, A., Édition Interscience Publishers, New York, 1965, 2, p. 509-635.

[ROMÃO, W. et al., 2009]: ROMÃO, W., SPINACE, M.A.S., DE PAOLI, M.A., Poly(ethylene terephthalate), PET: A review on the synthesis processes, degradation mechanisms and its recycling (Portuguese), *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2009, 19, 2, p. 121-132.

[RULE, M. et al., 2001]: RULE, M., SHI, Y., HUANG, X., Method to decrease the acetaldehyde content of melt-processed polyesters, *United States Patent*, 2001, US 6274212 B1, p. 1-8.

[RUVOLO-FILHO, A. et DE CARVALHO, G.M., 1996]: RUVOLO-FILHO, A., DE CARVALHO, G.M., Correlation between crystallinity, sorption properties, and some Infrared bands in the spectra of poly(ethylene terephthalate) films, *Journal of Macromolecular Science: part Physics*, 1996, B35, p. 255-264.

S.

[SAMMON, C. et al., 1997]: SAMMON, C., EVERALL, N., YARWOOD, J., The diffusion of water into PET followed in-situ using FT-IR ATR, *Macromolecular Symposia*, 1997, 119, p. 189-196.

[SAMMON, C. et al., 2000]: SAMMON, C., YARWOOD, J., EVERALL, N., A FTIR-ATR study of liquid diffusion processes in PET films: comparison of water with simple alcohols, *Polymer*, 2000, 41, p. 2521-2534.

[SARKER, M., et al., 2011]: SARKER, M., KABIR, A., RASHID, M.M, MOLLA, M., DIN MOHAMMAD, A.S.M., Waste Polyethylene Terephthalate (PETE-1) Conversion into Liquid Fuel, *Journal of Fundamentals of Renewable Energy and Applications*, 2011, 1, p. 1-5.

[SAX, L., 2010]: SAX, L., Polyethylene terephthalate May yield endocrine disruptors, *Environmental Health Perspectives*, 2010, 118, 4, p. 445-448.

[SCHMID, P. et al., 2008]: SCHMID, P., KOHLER, M., MEIERHOFER, R., LUZI, S., WEGEIN, M., Does the reuse of PET bottles during solar water disinfection pose a health risk due to the migration of plasticisers and other chemicals into the water? *Water research*, 2008, 42, p. 5054-5060.

[SCHWARTZBERG, H.G. et CHAO, R.Y., 1982]: SCHWARTZBERG, H.G., CHAO, R.Y., Solute diffusivities in leaching processes, *Food Technology*, 1982, 36, p. 73-86

[SCOTT, G., 1988]: SCOTT, G., Migration and loss of antioxidants from polyethylene, *Food Additives & Contaminants*, 1988, 5(Supl.1), p. 421-432.

[SEVERIN, I. et al., 2010]: SEVERIN, I., RIQUET, A.M., CHAGNON, M.C., Evaluation et gestion des risques exemple des matériaux d'emballage à contact alimentaire, *Lettre scientifique de l'institut française pour la nutrition (IFN)*, 2010, n° 145, p. 1-8.

[SEVERIN, I. et al., 2011]: SEVERIN, I., RIQUET, A.M., CHAGNON, M.C., Évaluation et gestion des risques-Matériaux d'emballage à contact alimentaire, *Cahiers de Nutrition et de Diététique*, 2011, 46, 2, p. 59-66.

[SNYDER, R.C. et BREDER, C.V., 1985]: SNYDER, R.C., BREDER, C.V., New FDA migration cell used to study migration of styrene from polystyrene into various solvents, *Journal of the Association of Official Analytical Chemistry*, 1985, 68, 4, p. 770-775.

[SONG, Y.S. et al., 2003]: SONG, Y.S., AL-TAHER, F., SADLER, G., Migration of volatile degradation products into ozonated water from plastic packaging materials, *Food Additives and Contaminants*, 2003, 20, 10, p. 985-994.

[STILES, R. et al., 2008]: STILES, R., YANG, I., LIPPINCOTT, R.L., MURPHY, E., BUCKLEY, B., Measurement of Drinking Water Contaminants by Solid Phase Microextraction Initially Quantified in Source Water Samples by the USGS, *Environmental Science and Technology*, 2008, 42, 8, p. 2976-2981.

[SZELEWSKI, M.J. et QUIMBY, B.D., 2000]: SZELEWSKI, M.J., QUIMBY, B.D., Ambient Headspace GC and GC-MSD Analysis of Non-Polar Volatiles in Water, *Agilent Technologies*, 2000, p.1-10.

T.

[TAWFIK, M.S., et HUYGHEBAERT, A., 1998]: TAWFIK, M.S., HUYGHEBAERT, A., Polystyrene cups and containers: styrene migration, *Food Additives and Contaminants*, 1998, 15, 5, p. 592-599.

[TAWFIK, M. S. et al., 1998]: TAWFIK, M. S., DEVLIEGHEREA, F., HUYGHEBAERT, A., Influence of D-limonene absorption on the physical properties of refillable PET, *Food chemistry*, 1998, 61, 1-2, p. 157-162.

[TORRES, N. et al., 2001]: TORRES, N., ROBIN, J.J., BOUTEVIN, B., Chemical Modification of Virgin and Recycled Poly(ethylene terephthalate) by Adding of Chain Extenders during Processing, *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79, 10, p. 1816-1824.

[TRANCHANT, J., 1982]: TRANCHANT, J., Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse, 3^{ème} édition, Masson, Paris, 1982, p. 1-72.

[TSAI, C.F. et al., 2003]: TSAI, C.F., SHIAU, H.W., LEE, S.C., CHOU, S.S., Determination of Low-molecule-weight Aldehydes in Packed Drinking Water by High Performance Liquid Chromatography, *Journal of Food and Drug Analysis*, 2003, 11, 1, p. 46-52.

U.

[US-EPA Method 502.2, 1989]: Method 502.2, Volatile organic compounds in water by purge and trap capillary column gas chromatography with photoionization and electrolytic conductivity detectors in series, *US Environmental Protection Agency*, 1989, Revision 2.0, p. 1-34.

[US-EPA Method 554, 1992]: Method 554, Determination of carbonyl compounds in drinking water by dinitrophenylhydrazine dérivatisation and high performance liquid chromatography, *US Environmental Protection Agency*, 1992, Revision 1.0, p. 1-24.

[US-EPA Method 506, 1995]: Method 506, Determination of phthalate and adipate esters in drinking water by liquid-liquid extraction or liquid-solid extraction and gas chromatography with photoionization detection, *US Environmental Protection Agency*, 1995, Revision 1.1, p. 1-27.

[US-EPA Method 524.2, 1995]: Method 524.2, Measurement of purgeable organic compounds in water by capillary column gas chromatography/mass spectrometry, *US Environmental Protection Agency*, 1995, Revision 4.1, p. 1-48.

[US-EPA Method 8061A, 1996]: Method 8061A, Phthalate esters by gas chromatography with electron capture detection (GC/ECD), *US Environmental Protection Agency*, 1996, Revision 1.0, p. 1-18.

[US-EPA Method 8315A, 1996]: Method 8315A, Determination of carbonyl compounds by high performance liquid chromatography (HPLC), *US Environmental Protection Agency*, 1996, Revision 1.0, p. 1-34.

[US-EPA Method 556, 1998]: Method 556, determination of carbonyl compounds in drinking water by pentafluorobenzylhydroxylamine derivatization and capillary gas chromatography with electron capture detection, *US Environmental Protection Agency*, 1998, Revision 1.0, p. 1-37.

[US-EPA, 2009]: US-EPA, National primary drinking water regulations, *United States Environmental Protection Agency*, 2009, Code of Federal Regulations, 40 CFR Part 141, Disponible en ligne sur : water.epa.gov/drink/contaminants/upload/mcl-2.pdf

V.

[VERDU, J., 2000]: VERDU, J., Action de l'eau sur les plastiques, *Techniques de l'ingénieur*, 2000, AM 3165, p. 1-8.

[VIJAYALAKSHMI, N.S. et al., 1999]: VIJAYALAKSHMI, N.S., BALDEV, R., RAVI, P., MAHADEVIAH, M., Effect of time and temperature on the overall migration of additives from plastics into food stimulants, *Deutsche Lebensmittel-Rundschau*, 1999, 1, p. 22-25.

[VILLAIN, F. et al., 1994]: VILLAIN, F., COUDANE, J., VERT, M., Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) and the estimation of volatile degradation products, *Polymer Degradation and Stability*, 1994, 43, 3, p. 431-440.

[VILLAIN, F. et al., 1995]: VILLAIN, F., COUDANE, J., VERT, M., Thermal Degradation of Polyethylene Terephthalate: Study of Polymer Stabilization, *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 49, 3, p. 393-397.

[VITRAC O., et JOLY, C., 2008]: VITRAC O., JOLY, C., Contact alimentaire : évaluation de conformité. Partie 1, *Techniques de l'ingénieur*, 2008, AF 6930, p. 1-22.

W.

[WANG, J.X. et al., 2006]: WANG, J.X., JIANG, D.Q., YAN, X.P., Determination of substituted benzenes in water samples by fiber-in-tube liquid phase microextraction coupled with gas chromatography, *Talanta*, 2006, 68, p. 945-950.

[WEGELIN, M. et al., 2001]: WEGELIN, M., CANONICA, S., ALDER, A.C., MARAZUELA, D., SUTER, M.J.-F., BUCHELI, TH.D., HAEFLIGER, O.P., ZENOBI, R., MCGUIGAN, K.G., KELLY, M.T., IBRAHIM, P., LARROQUE, M., Does sunlight change the material and content of polyethylene terephthalate (PET) bottles? *Journal of water supply research and technology-Aqua*, 2001, 50, 3, p. 125-133.

[WELLE, F., 2011]: WELLE, F., Twenty years of PET bottle to bottle recycling - An overview, *Resources, Conservation and Recycling*, 2011, 55, 11, p. 865-875.

[WELLE, F. et FRANZ, R., 2011]: WELLE, F., FRANZ, R., Migration of antimony from PET bottles into beverages: determination of the activation energy of diffusion and migration modelling compared with literature data, *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2011, 28,1, 115-126.

[WESTERHOFF, P. et al., 2008]: WESTERHOFF, P., PRAPAIPONG, P., SHOCK, E., HILLAIREAU, A., Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water, *Water Research*, 2008, 42, 3, p. 551-556.

[WIDÉN, H. et al., 2004]: WIDÉN, H., LEUFVÉN, A., NIELSEN, T., Migration of model contaminants from PET bottles: influence of temperature, food simulant and functional barrier, *Food Additives and Contaminants: Part A*, 2004, 21, 10, p. 993-1006.

[WIKIPEDIA]: www.wikipedia.org

X.

Y.

[**YANG, J. et al., 2010**]: YANG, J., XIA, Z., KONG, F., MA, X., The effect of metal catalyst on the discoloration of poly(ethylene terephthalate) in thermo-oxidative degradation, *Polymer Degradation and Stability*, 2010, 95, p. 53-58.

[**YE, C.W. et al., 2009**]: YE, C.W., GAO, J., YANG, C., LIU, X.J., LI, X.J., PAN, S.Y., Development and application of an SPME/GC method for the determination of trace phthalates in beer using a calix[6]arene fiber, *Analytica Chimica Acta*, 2009, 641, p. 64-74.

[**YOO, D.I. et al., 1985**]: YOO, D.I., HA, W.S., ROSSBACH, V., Formation of cyclic oligo(ethylene terephthalate), in *Journal of the Korean Society of Textile Engineers and Chemists*, 1985, 6, p. 407-414.

Z.

[**ZAKI, O., 2008**]: ZAKI Oussama, *Contribution à l'étude et à la modélisation de l'influence des phénomènes de transferts de masse sur le comportement mécanique de flacons en polypropylène*, 192p. Thèse: Génie des procédés : Paris-EST : 2008.

[**ZWANK, L. et al., 2002**]: ZWANK, L., SCHMIDT, T.C., HADERLEIN, S.B., BERG, M., Simultaneous determination of fuel oxygenates and BTEX using direct aqueous injection gas chromatography mass spectrometry (DAI-GC/MS), *Environmental Science and Technology*, 2002, 36,9, p. 2054-2059.

[**ZWIENER, C. et al., 2002**]: ZWIENER, C., GLAUNER, T., FRIMMEL, F.H., Method optimization for the determination of carbonyl compounds in disinfected water by DNPH derivatization and LC-ESI- MS-MS, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 372, p. 615-621.

Annexes

- Annexe 1 :** Les résultats de la migration de l'antimoine depuis le PET et vers l'eau embouteillée
- Annexe 2 :** Les résultats de la migration des phtalates et de l'adipate depuis le PET et vers l'eau embouteillée
- Annexe 3 :** Les résultats de la migration des aldéhydes depuis le PET et vers l'eau embouteillée
- Annexe 4 :** Propriétés physico-chimiques des contaminants ciblés dans notre étude à 20 - 25°C ainsi que leurs effets sur la santé humaine
- Annexe 5 :** Liste des composés organiques identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge
- Annexe 6 :** Principales méthodes d'analyses des contaminants ciblés
- Annexe 7 :** Exemple de validation de la gamme d'étalonnage du formaldéhyde
- Annexe 8 :** Exemple de validation de la limite de quantification du formaldéhyde
- Annexe 9 :** Résultats de la validation de la méthode d'analyse de l'acétaldéhyde et du benzaldéhyde
- Annexe 10 :** Résultats de l'analyse des aldéhydes dans 89 échantillons d'eau minérale embouteillée avec les conditions d'expositions
- Annexe 11 :** Courbes de l'optimisation de la SPME
- Annexe 12 :** Résultats de la validation de la méthode d'analyse du DMP, du DEP, du DIBP, du DBP, et du BBP
- Annexe 13 :** Résultats de l'analyse des phtalates dans 65 échantillons d'eau minérale embouteillée avec les conditions d'expositions
- Annexe 14 :** Résultats de la validation de la méthode d'analyse des BTES
- Annexe 15 :** Résultats de l'analyse des BTES dans 28 échantillons d'eau minérale embouteillée avec les conditions d'expositions

Annexe 1 : Les résultats de la migration de l'antimoine depuis le PET et vers l'eau embouteillée.

Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Simulant	Autres paramètres	Concentration moyenne ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Références
-20	48 heures	Eau plate	pH = 7,3, n = 2	0,525	[WESTERHOFF, P. et al., 2008]
Température ambiante	> 3 ans	Eau minérale	1,5 L	1	[KERESZTES, S. et al., 2009]
22	10 jours	Eau minérale	0,5 L, surface de contact: 400 cm ³	0,27 ± 0,02	[KERESZTES, S. et al., 2009]
22	10 jours	Eau minérale	2 L, surface de contact: 1100cm ³	0,15 ± 0,01	[KERESZTES, S. et al., 2009]
22	48 heures	Eau plate	pH = 7,3, n = 2	0,5	[WESTERHOFF, P. et al., 2008]
22	Début de stockage	Eau plate	n = 9	0,195 ± 0,116	[WESTERHOFF, P. et al., 2008]
22	3 mois	Eau plate	n = 9	0,226 ± 0,160	[WESTERHOFF, P. et al., 2008]
22	< 1 an	Eau minérale	n = 37	0,26 ± 0,160	[KERESZTES, S. et al., 2009]
22	< 1 an	Eau minérale gazéifiée	n = 29	0,40 ± 0,22	[KERESZTES, S. et al., 2009]
80	7 jours	Eau plate	N.C	14,4	[WESTERHOFF, P. et al., 2008]

N.C : Non Communiquée

Annexe 2 : Les résultats de la migration des phtalates et de l'adipate depuis le PET et vers l'eau embouteillée.

Nom du composé	Simulant	Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Concentration trouvée (µg.L ⁻¹)	Références
PhA	Eau (gazeuse et minérale)	N.C	Analyse immédiat après l'achat	3,5	N.C	[MONTUORLI, P. et al., 2008]
	Eau plate	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,002	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
DMP	Eau plate	Jusqu'à 30	10 semaines	0,002	< 0,002 - 0,003	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
	Eau plate	Réfrigérateur	N.C	N.C	< 0,012	[CAO, X.L., 2008]
	Eau (gazeuse et minérale)	N.C	Analyse immédiat après l'achat	0,10	N.C	[MONTUORLI, P. et al., 2008]
	Eau minérale	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	0,026	[POLO, M. et al., 2005]
	Eau plate	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	0,033	[AMIRIDOU, D. et VOUTSA, D., 2011]
DEP	Eau plate	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,002	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
	Eau plate	Jusqu'à 30	10 semaines	0,214 ± 0,11	0,082 - 0,355	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
	Eau plate	Réfrigérateur	N.C	0,078 ± 0,017	0,054 - 0,1	[CAO, X.L., 2008]
	Eau (gazeuse et minérale)	N.C	Analyse immédiat après l'achat	0,35	N.C	[MONTUORLI, P. et al., 2008]
	Eau minérale	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,007	[POLO, M. et al., 2005]
DIBP	Eau plate	Réfrigérateur	N.C	0,23 ± 0,087	0,133 - 0,353	[CAO, X.L., 2008]
	Eau (gazeuse et minérale)	N.C	Analyse immédiat après l'achat	0,45	N.C	[MONTUORLI, P. et al., 2008]

N.C : Non Communiquée

Les résultats de la migration des phtalates et de l'adipate depuis le PET et vers l'eau embouteillée (suite).

Nom du composé	Simulant	Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Concentration trouvée (µg.L ⁻¹)	Références
DBP	Eau plate	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	0,044	[AMIRIDOU, D. et VOUTSA, D., 2011]
	Eau plate	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,003 – 0,059	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
	Eau plate	Jusqu'à 30	10 semaines	0,046 ± 0,02	0,02 – 0,07	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
	Eau plate	Réfrigérateur	N.C	0,13 ± 0,09	0,075 – 0,317	[CAO, X.L., 2008]
	Eau (gazeuse et minérale)	N.C	Analyse immédiat après l'achat	0,52	N.C	[MONTUORI, P. et al., 2008]
	Eau minérale	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,026	[POLO, M. et al., 2005]
DHP	Eau plate	40	10 jours	N.C	< 0,25	[CERETTI, E. et al., 2010]
	Eau plate	Réfrigérateur	N.C	N.C	< 0,036	[CAO, X.L., 2008]
	Eau plate	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,004	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
BBP	Eau plate	Jusqu'à 30	10 semaines	0,01	< 0,004 – 0,01	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
	Eau plate	Réfrigérateur	N.C	N.C	< 0,085	[CAO, X.L., 2008]
	Eau minérale	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,002	[POLO, M. et al., 2005]
DEHP	Eau plate	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	0,35	[AMIRIDOU, D. et VOUTSA, D., 2011]
	Eau minérale	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,02 – 0,2	[LEIVADARA, S.V. et al., 2008]

N.C : Non Communiquée

Les résultats de la migration des phtalates et de l'adipate depuis le PET et vers l'eau embouteillée (suite).

Nom du composé	Simulant	Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Concentration trouvée (µg.L ⁻¹)	Références
DEHP	Eau gazeifiée	24	3 mois	N.C	< 0,02 - 6,8	[LEIVADARA, S.V. et al., 2008]
	Eau minérale	24	3 mois	N.C	< 0,02 - 0,2	[LEIVADARA, S.V. et al., 2008]
	Eau minérale	Jusqu'à 30	3 mois au soleil	N.C	< 0,02	[LEIVADARA, S.V. et al., 2008]
	Eau plate	Jusqu'à 30	10 semaines	0,134	< 0,002 - 0,188	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
	Eau déminéralisée	25	17 heures à l'obscurité	0,19 ± 0,05	0,14 - 0,24	[SCHMID, P. et al., 2008]
	Eau déminéralisée	34	17 heures au soleil	0,26 ± 0,10	0,10 - 0,38	[SCHMID, P. et al., 2008]
	Eau déminéralisée	60	17 heures au soleil	0,36 ± 0,21	0,15 - 0,71	[SCHMID, P. et al., 2008]
	Eau plate	Réfrigérateur	N.C	0,08 ± 0,016	0,052 - 0,093	[CAO, X.L., 2008]
	Eau (gazeuse et minérale)	N.C	Analyse immédiat après l'achat	0,02	N.C	[MONTUORI, P. et al., 2008]
	Eau minérale	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,103	[POLO, M. et al., 2005]
DOP	Eau plate	40	10 jours	N.C	< 0,125	[CERETTI, E. et al., 2010]
	Eau plate	Réfrigérateur	N.C	N.C	< 0,003	[CAO, X.L., 2008]
DEHA	Eau minérale	N.C	Analyse immédiat après l'achat	N.C	< 0,016	[POLO, M. et al., 2005]
	Eau déminéralisée	25	17 heures à l'obscurité	0,02 ± 0,005	0,015 - 0,024	[SCHMID, P. et al., 2008]

N.C : Non Communiquée

Les résultats de la migration des phtalates et de l'adipate depuis le PET et vers l'eau embouteillée (suite).

Nom du composé	Simulant	Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Concentration moyenne ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Concentration trouvée ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Références
DEHA	Eau déminéralisée	34	17 heures au soleil	$0,019 \pm 0,006$	0,010 - 0,025	[SCHMID, P. et al., 2008]
	Eau déminéralisée	60	17 heures au soleil	$0,027 \pm 0,014$	0,012 - 0,046	[SCHMID, P. et al., 2008]
	Eau plate	Réfrigérateur	N.C	N.C	< 0,017	[CAO, X.L., 2008]

N.C : Non Communiquée

Liste des abréviations : PhA : acide phtalique, DMP : diméthylphtalate, DEP : diéthylphtalate, DIBP : di-isobutylphtalate, DBP : dibutylphtalate, DHP : dihexylphtalate, BBP : benzylbutylphtalate, DEHP : diéthylhexylphtalate, DOP : dioctylphtalate, DEHA : diéthylhexyladipate.

Annexe 3 : Les résultats de la migration des aldéhydes depuis le PET et vers l'eau embouteillée.

Nom du composé	Simulant	Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Autres paramètres	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Concentration trouvée (µg.L ⁻¹)	Références
Formaldéhyde	Eau minérale	N.C	N.C	N.C	N.C	< 5 - 27,9	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
	Eau stérilisée	40	14 jours	2,2 mg.Kg ⁻¹ dans le PET	42,6	N.C	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
	Eau stérilisée	40	14 jours	0,7 mg.Kg ⁻¹ dans le PET	11,4	N.C	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
	Eau stérilisée	40	30 jours	0,7 mg.Kg ⁻¹ dans le PET	55,2	N.C	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
	Eau stérilisée	40	30 jours	2,2 mg.Kg ⁻¹ dans le PET	14,9	N.C	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
	Eau minérale	N.C	N.C	N.C	19,3	0,8 - 64,6	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	36,9	1,7 - 96,1	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau minérale	N.C	0 jours	au soleil	1	N.C	[WEGELIN, M. et al., 2001]
	Eau minérale	N.C	63 jours	au soleil	44	N.C	[WEGELIN, M. et al., 2001]
	Eau minérale	N.C	126 jours	au soleil	1	N.C	[WEGELIN, M. et al., 2001]
	Eau minérale	Température ambiante	6 jours	N.C	7,1 ± 0,7	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
	Eau gazeuse	Température ambiante	6 jours	N.C	10,5 ± 1,1	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
	Eau gazeuse	Température ambiante	170 jours	N.C	60,0 ± 6,0	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
Eau plate	N.C	N.C	N.C	N.C	< 129	[TSAI, C.F. et al., 2003]	

N.C : Non Communiquée

Les résultats de la migration des aldéhydes depuis le PET et vers l'eau embouteillée (suite).

Nom du composé	Simulant	Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Autres paramètres	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Concentration trouvée (µg.L ⁻¹)	Références
Formaldéhyde	Eau minérale gazeuse	N.C	1 jours	2L	1,49 ± 0,18	1,27 – 1,78	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale gazeuse	N.C	3 mois	2L	10,50 ± 2,67	8,61 – 12,38	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale gazeuse	N.C	3 mois	0,33L	31,31 ± 5,81	22,56 – 39,17	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale	20 - 38	15 jours	0,33L, 5 jours au soleil	39,01 ± 1,87	40,33 – 37,69	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale	20 - 38	6 mois	0,33L, 5 jours au soleil	N.C	27,17	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale	20 - 38	8 mois	0,33L, 5 jours au soleil	N.C	33,33	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale gazeuse	20 - 38	15 jours	0,33L, 5 jours au soleil	34,14 ± 1,42	35,14 – 33,13	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale gazeuse	N.C	8 mois	2L	31,39 ± 0,95	32,06 – 30,72	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale gazeuse	N.C	8 mois	0,33L	35,28 ± 0,21	35,13 – 35,42	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale	N.C	N.C	N.C	N.C	< 5 – 107,8	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
	Eau stérilisée	40	14 jours	16,7 mg.Kg ⁻¹ dans le PET	112,0	N.C	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
	Eau stérilisée	40	14 jours	5,4 mg.Kg ⁻¹ dans le PET	14,5	N.C	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
Eau stérilisée	40	30 jours	16,7 mg.Kg ⁻¹ dans le PET	169,6	N.C	[MUTSUGA, M. et al., 2006]	
Acétaldéhyde							

N.C : Non Communiqué

Les résultats de la migration des aldéhydes depuis le PET et vers l'eau embouteillée (suite).

Nom du composé	Simulant	Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Autres paramètres	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Concentration trouvée (µg.L ⁻¹)	Références
Acétaldéhyde	Eau stérilisé	40	30 jours	5,4 mg.Kg ⁻¹ dans le PET	21,1	N.C	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
	Eau minérale	N.C	N.C	N.C	22	0,6 – 133,8	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	103,5	2,2 – 317,8	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau plate	40	10 jours	N.C	N.C	< 15	[ASHBY, R., 1988]
	Eau plate	55	8 jours	N.C	N.C	< 50	[ASHBY, R., 1988]
	Eau minérale	N.C	0 jours	au soleil	3	N.C	[WEGELIN, M. et al., 2001]
	Eau minérale	N.C	63 jours	au soleil	3	N.C	[WEGELIN, M. et al., 2001]
	Eau minérale	N.C	126	au soleil	2	N.C	[WEGELIN, M. et al., 2001]
	Eau gazeuse	20	2 semaines	N.C	21	N.C	[NIJSEN, B. et al. 1996]
	Eau gazeuse	20	12 semaines	N.C	40	N.C	[NIJSEN, B. et al. 1996]
	Eau gazeuse	30	2 semaines	N.C	38	N.C	[NIJSEN, B. et al. 1996]
	Eau gazeuse	30	12 semaines	N.C	58	N.C	[NIJSEN, B. et al. 1996]
	Eau minérale	Température ambiante	6 jours	N.C	4,8 ± 0,5	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
	Eau gazeuse	Température ambiante	6 jours	N.C	24,6 ± 2,5	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
	Eau gazeuse	Température ambiante	170 jours	N.C	78,1 ± 7,8	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
Eau gazeuse	Température ambiante	5 semaines	3,88g.L ⁻¹ de CO ₂	28,0 ± 2,8	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]	

N.C : Non Communiquée

Les résultats de la migration des aldéhydes depuis le PET et vers l'eau embouteillée (suite).

Nom du composé	Simulant	Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Autres paramètres	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Concentration trouvée (µg.L ⁻¹)	Références
Acétaldéhyde	Eau gazeuse	Température ambiante	5 semaines	4,53g.L ⁻¹ de CO ₂	52,0 ± 5,2	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
	Eau gazeuse	Température ambiante	5 semaines	6,40g.L ⁻¹ de CO ₂	79,0 ± 7,9	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
	Eau minérale	N.C	N.C	N.C	<3	N.C	[LINSSEN, J. et al., 1995]
	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	30,5	30 - 31	[LINSSEN, J. et al., 1995]
	Eau gazeuse	5	0 jour	N.C	193,4	18,5 - 358,5	[OZLEM, K.E., 2008]
	Eau gazeuse	5	6 mois	N.C	3273,8	10 - 10530	[OZLEM, K.E., 2008]
	Eau gazeuse	40	6 mois	N.C	34619,8	1630 - 130000	[OZLEM, K.E., 2008]
	Eau plate	40	10 jours	N.C	N.C	<2	[CERETTI, E. et al., 2010]
	Eau minérale gazeuse	N.C	1 jours	2L	2,01 ± 0,22	1,62 - 2,22	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale gazeuse	N.C	3 mois	2L	15,81 ± 2,64	13,94 - 17,68	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale gazeuse	N.C	3 mois	0,33L	65,01 ± 10,95	53,57 - 82,06	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale	20 - 38	15 jours	0,33L, 5 jours au soleil	53,84 ± 0,21	53,98 - 53,69	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale	20 - 38	6 mois	0,33L, 5 jours au soleil	N.C	37,41	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale	20 - 38	8 mois	0,33L, 5 jours au soleil	N.C	56,88	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]

N.C : Non Communiquée

Les résultats de la migration des aldéhydes depuis le PET et vers l'eau embouteillée (suite).

Nom du composé	Simulant	Température d'exposition (°C)	Conditions d'exposition	Autres paramètres	Concentration moyenne (µg.L ⁻¹)	Concentration trouvée (µg.L ⁻¹)	Références
Acétaldéhyde	Eau minérale gazeuse	20 - 38	15 jours	0,33L, 5 jours au soleil	53,08 ± 1,84	54,38 – 51,78	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale gazeuse	N.C	8 mois	2L	52,38 ± 6,36	56,87 – 47,88	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
	Eau minérale gazeuse	N.C	8 mois	0,33L	100,90 ± 11,20	92,98 – 108,82	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
Propanal	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	< 0,05	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
Nonanal	Eau minérale	N.C	N.C	N.C	3,9	0,9 – 11,3	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	2,8	0,95 – 7,9	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	< 0,05	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
Glyoxal	Eau minérale	N.C	N.C	N.C	N.C	5,9	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	N.C	0,9	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	< 0,05	N.C	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
Méthylglyoxal	Eau minérale	N.C	N.C	N.C	3,9	0,9 – 15,8	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	2,4	0,8 – 4,6	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
Acétone	Eau minérale	N.C	N.C	N.C	61,7	5,1 – 107,6	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau gazeuse	N.C	N.C	N.C	60,7	8,8 – 125,6	[NAWROCKI, J. et al., 2002]

N.C : Non Communiquée

Annexe 4 : Propriétés physico-chimiques des contaminants ciblés dans notre étude à 20-25°C ainsi que leurs effets sur la santé humaine.

Famille	Composés	N° CAS	Masses molaires (g.mol ⁻¹)	Point d'ébullition (°C)	Solubilité dans l'eau (mg.L ⁻¹)	Log K _{ow}	Pression de vapeur (Pa)	Constante de Henry (Pa.m ³ .mol ⁻¹)	Effet sur la santé humaine
Aldéhydes	FA	50-00-0	30,03	-19 (98 (solution à 37%))	0,55.10 ⁶	0,35	5,2.10 ⁵	34.10 ³	Irritant, cancer de nasopharynx.
	AA	75-07-0	44,05	20	10 ⁶	0,5	1,203.10 ⁵	7,99	Irritant des voies respiratoires supérieures et des yeux.
	BA	100-52-7	106,12	179	4577	1,48	130	2,89	Nausées, maux de tête, perte de connaissance.
	DMP	131-11-3	194,18	284	5220	1,61	0,263	9,78.10 ³	Dépresseur du système nerveux central, irritant le nez, la bouche et la gorge
	DEP	84-66-2	222,24	295	591	2,54	64,8.10 ³	24,4.10 ³	Domages à l'ADN dans le sperme
Phtalates et adipate	DIBP	84-69-5	278,35	327	9,9	4,27	4,73.10 ³	133.10 ³	Reprotoxique
	DBP	84-74-2	278,35	340	10	4,72	0,01	0,27	Irritant la peau et les muqueuses, Perturbateur endocrinien
	BBP	85-68-7	312,4	370	3,8	4,7	2,49.10 ³	205.10 ³	irritant les yeux, la peau et les voies respiratoires, Perturbateur endocrinien
	DEHA	103-23-1	370,57	417	3,2.10 ³	8	10 ⁴	1,32	Impacts négatifs sur le foie, les reins, la formation osseuse
	DEHP	117-81-7	390,56	386	2,49.10 ³	7,73	2,52.10 ⁵	3,95	Perturbateur endocrinien
	DOP	117-84-0	390,56	390	0,02	8,06	3,5.10 ⁴	1,7	Irritant des voies respiratoires supérieures, des yeux, et des poumons
	Bz	71-43-2	78,11	80	1800	2,13	12875	558	Dépression du SNC, cancérigène
	Tol	108-88-3	92,14	111	535	2,69	3769	673	Affecte le SNC
	EtBz	100-41-4	106,17	136	175	3,13	1273	820	Susceptible d'être cancérigène
	m-xyI	108-38-3	106,16	139	151	3,21	1100	758	Dépression du SNC
Aromatiques	p-xyI	106-42-3	106,16	138	177	3,15	1172	758	Dépression du SNC
	o-xyI	95-47-6	106,16	144	178	3,01	880	523	Dépression du SNC
	Sty	100-42-5	104,15	145	300	3,02	620	279	Dépression du SNC
	FB	462-06-6	96,1	85	1540	2,24	8000	630	Asthme, dermatite, peut-être cancérigène
	BB	120-51-4	212,24	323	15,4	3,97	29,8.10 ³	0,28	

Liste des abréviations : FA : formaldéhyde, AA : acétaldéhyde, BA : benzaldéhyde, DMP : diméthylphthalate, DEP : diéthylphthalate, DIBP : di-isobutylphthalate, DBP : dibutylphthalate, BBP : benzylbutylphthalate, DEHA : diéthylhexyladipate, DEHP : diéthylhexylphthalate, DOP : dioctylphthalate, Bz : benzène, Tol : toluène, EtBz : ethylbenzène, m-xyI : m-xylène, p-xyI : p-xylène, o-xyI : o-xylène, Sty : styrène, FB : fluoro-benzène, BB : benzylbenzène, et SNC : système nerveux central.

Source : [COUSINS, I. et MACKAY, D., 2000], [FIERENS, T. et al., 2012], [LEE, C.K. et al., 2004], [INERIS], [WIKIPEDIA], [INRS].

Annexe 5 : Liste des composés organiques identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge.

Composés	N° cas	PET recyclé				PET vierge				
		[DUTRA, C. et al., 2011]	[FABRIS, S. et al., 2010]	[BAYER, F.L., 2002]	[NERIN, C. et al., 2003]	[BALAFAS, D. et al., 1999]	[LINSSEN, J. et al., 1995]	[MAUER, A. et Welle, F., 2008]	[DABROWSKA, A. et al., 2003]	[MUTSUGA, M. et al., 2005]
Dimère	-				x					
Trimère	-									x
Oligomère (4-8)	-									x
Formaldéhyde	50-00-0									x
Acétaldéhyde	75-07-0			x			x	x	x	x
Pentanal	110-62-3		x	x						
Hexanal	66-25-1		x		x					
Heptanal	111-71-7		x	x	x					
Octanal	124-13-0		x	x	x					
Nonanal	124-19-6	x	x	x	x					
Decanal	112-31-2		x	x	x					
Dodecanal	112-54-9				x					
Tridecanal	10486-19-8				x					
Tetradecanal	124-25-4				x					
Hexadecanal	629-80-1				x					
Octadecanal	638-66-4				x					
Benzaldéhyde	100-52-7	x	x	x	x					
Méthyléthyl benzaldéhyde	122-03-2				x					
4- Méthyl benzaldéhyde	104-87-0				x					
Hexyl cinnamic aldéhyde	101-86-0			x						
2 Propenal	107-02-8			x						
2-Heptenal	57266-86-1		x							
2-Octenal	2548-87-0		x							
2-Decenal	3913-71-1		x		x					

Liste des composés organiques identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge (suite).

Composés	N° cas	PET recyclé				PET vierge				
		[DUTRA, C. et al., 2011]	[FABRIS, S. et al., 2010]	[BAYER, F.L., 2002]	[NERIN, C. et al., 2003]	[BALAFAS, D. et al., 1999]	[LINSSEN, J. et al., 1995]	[MAUER, A. et Welle, F., 2008]	[DABROWSKA, A. et al., 2003]	[MUTSUGA, M. et al., 2005]
Trans-2-undecenal	53448-07-0		x		x					
Decadienal E,Z 2,4	2363-88-4			x						
2-Propénal, 3phenyl	104-55-2			x						
Diéthyl phtalate (DEP)	84-66-2	x								
Benzylbutylphtalate (BBP)	85-68-7				x					
Dibutyl phtalate (DBP)	84-74-2	x			x	x				
Diéthylhexyl phtalate (DEHP)	117-81-7					x				
Diocetyl phtalate (DOP)	117-84-0				x	x				
Diisononylphtalate (DINP)	28553-12-0				x					
Diéthylhexyl adipate (DEHA)	103-23-1	x			x	x				
Isobutyl ester octadécyclique de l'acide phtalique	1000309-06-1	x								
Ethanol	64-17-5			x						
2-Hexanol	626-93-7		x							
1-Decanol	112-30-1			x						
Dodecanol	112-53-8				x					
Tetradecanol	112-72-1				x					
Hexadecanol	36653-82-4				x					
Octadecanol	112-92-5				x					
2-Méthyl phénol	95-48-7		x							
3-Méthyl phénol	108-39-4		x							
Ethylène glycol	107-21-1			x						

Liste des composés organiques identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge (suite).

Composés	N° cas	PET recyclé				PET vierge				
		[DUTRA, C. et al., 2011]	[FABRIS, S. et al., 2010]	[BAYER, F.L., 2002]	[NERIN, C. et al., 2003]	[BALAFAS, D. et al., 1999]	[LINSSEN, J. et al., 1995]	[MAUER, A. et Welle, F., 2008]	[DABROWSKA, A. et al., 2003]	[MUTSUGA, M. et al., 2005]
1-Hexanol, 2-ethyl	104-76-7			x						
neo-iso-menthol	2216-51-5			x						
Phenol, 2-methyl-5-(1-methylethyl)	499-75-2			x						
Phenol, 2,6-bis(1,1-dimethylethyl)-4-methyl	128-37-0			x						
Phenol, 4-nonyl	104-40-5			x						
Nonylphenoxy éthanol	104-35-8			x						
Ethanol, 2-(4-(1,1-dimethylethyl)phenoxy)	713-46-2			x						
P-(1-ethyl-1-methylbutyl) phenol	30784-32-8			x						
Acétophénone	98-86-2	x	x							
2 Propanone	67-64-1			x						
3-Hexanone	589-38-8		x							
2-Hexanone	591-78-6		x							
2-Undecanone	112-12-9			x						
2-Nonanone	821-55-6			x						
2-Heptadecanone	2922-51-2			x						
Benzophénone	119-61-9	x		x	x					
Ethanone, 2,2-dimethoxy-1, 2-diphenyl	24650-42-8			x						
n-Heptane	142-82-5		x							
Décane	124-18-5	x								
Dodécane	112-40-3	x	x		x					

Liste des composés organiques identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge (suite).

Composés	N° cas	PET recyclé				PET vierge				
		[DUTRA, C. et al., 2011]	[FABRIS, S. et al., 2010]	[BAYER, F.L., 2002]	[NERIN, C. et al., 2003]	[BALAFAS, D. et al., 1999]	[LINSSEN, J. et al., 1995]	[MAUER, A. et Welle, F., 2008]	[DABROWSKA, A. et al., 2003]	[MUTSUGA, M. et al., 2005]
Tridécane	629-50-5	x	x							
Tétradécane	629-59-4	x	x		x					
Pentadécane	629-62-9	x	x							
Hexadécane	544-76-3	x	x		x					
Heptadécane	629-78-7		x							
Octadécane	593-45-3		x							
Nonadécane	629-92-5	x								
Undécane	1120-21-4			x						
Eicosadécane	112-95-8		x							
Tétratriacontane	14167-59-0	x								
Tritetracontane	7098-21-7	x								
Tétratetracontane	7098-22-8	x								
1-Chlorooctadécane	3386-33-2	x								
Heptacosane	593-49-7	x								
Hexadécane, 2,6,10,14-tetraméthyl	638-36-8			x						
Dodécane, 2,6,10-triméthyl	3891-98-3			x						
Diéthoxythane	105-57-7				x					
5-méthylindane	874-35-1		x							
10-Méthyl nonadécane	56862-62-5	x								
2-Méthyl décane	6975-98-0	x								
7-Méthyl hexadécane	26730-20-1	x								
10-Méthyleicosane	54833-23-7	x								

Liste des composés organiques identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge (suite).

Composés	N° cas	PET recyclé				PET vierge				
		[DUTRA, C. et al., 2011]	[FABRIS, S. et al., 2010]	[BAYER, F.L., 2002]	[NERIN, C. et al., 2003]	[BALAFAS, D. et al., 1999]	[LINSSEN, J. et al., 1995]	[MAUER, A. et Welle, F., 2008]	[DABROWSKA, A. et al., 2003]	[MUTSUGA, M. et al., 2005]
1,1-Oxybis-décane	2456-28-2	x								
3,8-Dimethyldécane	17312-55-9	x								
Heneicosane	629-94-7	x								
1,1-Oxybis-dodécane	4542-57-8	x								
2,6-Diméthyl-octadécane	75163-97-2	x								
2,6,10-Trimethyldodécane (farnésane)	3891-98-3	x								
1,3-Dioxolane, 2-méthyl	497-26-7			x						
1,4 Dioxane	123-91-1			x						
Limonène	5989-54-8	x	x		x					
D-limonène	5989-27-5			x						
Myrcène	123-35-3		x							
Naphtalène	91-20-3	x	x							
Cumène	98-82-8		x							
p-cymène	99-87-6		x	x	x					
Durène	95-93-2		x							
Dodecène	112-41-4				x					
Tetradecène	1120-36-1				x					
Benzène	71-43-2			x						
Toluène	108-88-3	x	x		x					
p-Xylène	106-42-3	x	x		x					
m-Xylène	108-38-3		x							
Styrène	100-42-5	x	x	x						

Liste des composés organiques identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge (suite).

Composés	N° cas	PET recyclé				PET vierge				
		[DUTRA, C. et al., 2011]	[FABRIS, S. et al., 2010]	[BAYER, F.L., 2002]	[NERIN, C. et al., 2003]	[BALAFAS, D. et al., 1999]	[LINSSEN, J. et al., 1995]	[MAUER, A. et Welle, F., 2008]	[DABROWSKA, A. et al., 2003]	[MUTSUGA, M. et al., 2005]
o-Xylène	95-47-6	x	x							
o-ethyl toluène	611-14-3		x							
Toluène hydroxy de butylated	128-37-0		x							
Cyclohexylbenzène	827-52-1				x					
Cyclohexyltoluène	4501-36-4				x					
1,2,3-Triméthylbenzène	526-73-8		x							
P-A-diméthylstyrène	1195-32-0			x						
4-éthyl o-xylène	934-80-5		x							
1-méthyl-4- (1-méthylethenyl) benzène	1195-32-0		x							
4-Ethyl-1,2-diméthylbenzène	934-80-5	x								
2-Ethyl-1,3-diméthylbenzène	2870-04-4	x								
Benzène, 1-méthoxy-4 (1-propenyl)	25679-28-1			x						
1,3-Benzodioxole, 5-(2-propenyl)	94-59-7			x						
1,3-Benzodioxole, 4-méthoxy-6-(2-propenyl)	607-91-0			x						
Benzène, 1,1 -(1,2-cyclobutanediyl)	20071-09-4									
Isopentyl acetate	123-92-2		x							
Vinylbenzoate	769-78-8				x					
Méthyl hexanoate	106-70-7				x					

Liste des composés organiques identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge (suite).

Composés	N° cas	PET recyclé				PET vierge				
		[DUTRA, C. et al., 2011]	[FABRIS, S. et al., 2010]	[BAYER, F.L., 2002]	[NERIN, C. et al., 2003]	[BALAFAS, D. et al., 1999]	[LINSSEN, J. et al., 1995]	[MAUER, A. et Welle, F., 2008]	[DABROWSKA, A. et al., 2003]	[MUTSUGA, M. et al., 2005]
Méthyl heptanoate	106-73-0				x					
Méthyl dodecanoate	111-82-0				x					
Méthyl tetradecanoate	124-10-7				x					
Méthyl stearate	112-61-8				x					
Méthyl benzoate	93-58-3			x						
Acide tetradecanoïque	544-63-8			x						
Acide hexanoïque	142-62-1		x		x					
Acide octanoïque	124-07-2		x		x					
Acide nonanoïque	112-05-0				x					
Acide pentadecanoïque	1002-84-2				x					
Acide benzoïque	65-85-0			x						
Acide benzoïque, 2-Hydroxy, methyl ester	119-36-8									
Acide acétique	64-19-7			x						
1,2-benzenedicarboxylique, diethyl ester	84-66-2			x						
1,2-benzenedicarboxylique, dibutyl ester	84-74-2			x						
Oleamide	301-02-0				x					
Erucamide	112-84-5				x					
Heptyl hexyl éther	7289-40-9	x								
Diphényl éther	101-84-8	x								
2,6-Di-tert-butyl-4-méthylphénol (BHT)	128-37-0	x								
b-bisabolene	495-61-4			x						
1,1-Biphenyl, 2,2-diethyl	13049-35-9			x						

Liste des composés organiques identifiés par différents auteurs dans le PET recyclé et vierge (suite).

Composés	N° cas	PET recyclé				PET vierge				
		[DUTRA, C. et al., 2011]	[FABRIS, S. et al., 2010]	[BAYER, F. L., 2002]	[NERIN, C. et al., 2003]	[BALAFAS, D. et al., 1999]	[LINSSEN, J. et al., 1995]	[MAUER, A. et Welle, F., 2008]	[DABROWSKA, A. et al., 2003]	[MUTSUGA, M. et al., 2005]
Phenanthrene	85-01-8			x						
Ditertiary butylbenzoquinone	719-22-2			x						
Alpha - terpinolene	586-62-9			x						
Gamma terpinene	99-85-4			x						
1-Heptene, 5-methyl	13151-04-7			x						
Alpha- terpinene	99-86-5			x						
Furan, 2-pentyl	3777-69-3			x						
Beta - myrcene	123-35-3			x						
Furan	110-00-9			x						

Annexe 6 : Principales méthodes d'analyses des contaminants ciblés.

Famille	Matrice	Extraction	Analyse	L.D (µg.L ⁻¹)	L.Q (µg.L ⁻¹)	Recouvrement (%)	RSD (%)	Références
Aldéhydes	Eau	Dérivatisation avec DNPH, extraction avec CH ₂ Cl ₂	HPLC-UV-Vis, colonne ODS-80Ts, φ _m (55CH ₃ CN/45H ₂ O), λ = 360nm	5	N.C	N.C	N.C	[MUTSUGA, M. et al., 2006]
		Dérivatisation avec DNPH, SPE C ₁₈	HPLC-UV-Vis, colonne cosmosil 5C ₁₈ -MS, φ _m (55CH ₃ CN/45H ₂ O), λ = 360nm	1	N.C	83,9 – 122,1	0,2 – 30,5	[TSAI, C.F. et al., 2003]
		Dérivatisation avec DNPH, SPE C ₁₈	HPLC-DAD, colonne RP-C ₁₈ , φ _m gradient linéaire 60 -100% CH ₃ CN/H ₂ O, λ = 360nm	0,3 – 1,0	N.C	95,8 – 99,4	1,2 – 4,6	[BANOS, C.E. et SILVA, M., 2009a]
		Dérivatisation avec DNPH, SPE C ₁₈	HPLC-DAD, colcom G1316A, φ _m (60CH ₃ CN/40H ₂ O), λ = 360nm	0,3	1	89,2 – 92,9	2,6 – 4,9	[REDŽEPOVIĆ, A.S. et al., 2012]
		Dérivatisation avec DNPH, 1) extraction avec CH ₂ Cl ₂ , 2) SPE C ₁₈	HPLC-UV-Vis, colonne C18, φ _m gradient 70-100% CH ₃ CN/H ₂ O, λ = 360nm	1) 5,9 – 110,2 2) 4,4 – 43,7	N.C	N.C	N.C	[US-EPA Method 8315A, 1996]
		Dérivatisation avec DNPH, SPE C ₁₈	HPLC-UV-Vis, colonne C18, φ _m gradient 70-100% CH ₃ OH/H ₂ O, λ = 360nm	4,4 – 43,7	N.C	40,2 – 116,7	0,2 – 21,3	[US-EPA Method 554, 1992]
		Dérivatisation avec DNPH, SPE Oasis HLB	HPLC-ESI-MS-MS, colonne Xterra MS C18, φ _m gradient 30-100% 1 mmol.L ⁻¹ NH ₄ C ₂ H ₅ O ₂ dans 100% CH ₃ CN/1 mmol.L ⁻¹ NH ₄ C ₂ H ₅ O ₂ dans 100% H ₂ O	0,13 – 0,76	0,48 – 2,69	N.C	N.C	[ZWIENER, C. et al., 2002]
		Dérivatisation in situ avec DNPH, SPE Lichrolut EN, RP-C ₁₈	LC-MS/MS, colonne RP-C ₁₈ , φ _m gradient 45-100% solvant A (CH ₃ CN/CH ₃ OH 75/25)/solvant B (0,1% acide formique)	0,006 – 0,024	0,02 – 0,08	N.C	N.C	[BANOS, C.E. et SILVA, M., 2009b]

N.C : Non Communiquée

Principales méthodes d'analyses des contaminants ciblés (suite).

Famille	Matrice	Extraction	Analyse	L.D (µg.L ⁻¹)	L.Q (µg.L ⁻¹)	Recouvrement (%)	RSD (%)	Références
Aldéhydes		Dérivatisation avec PFBOA, extraction avec l'hexane	GC-ECD, colonne DB5	0,1	N.C	N.C	N.C	[NAWROCKI, J. et al., 2002]
	Eau	Dérivatisation avec PFBOA, extraction avec l'hexane	GC-ECD, colonne Rtx-5MS	0,05	N.C	N.C	10	[DABROWSKA, A. et al., 2003]
		Dérivatisation avec PFBOA, extraction avec l'hexane	GC-ECD, colonne 1) DB-5MS et 2) Rtx-1701	1) 0,21 - 1,0 2) 0,06 - 0,82	N.C	90 - 100	1,9 - 7,6	[US-EPA Method 556, 1998]
		HS	GC-FID, colonne Poraplot Q	0,5	1	N.C	N.C	[NIJSEN, B. et al., 1996]
		HS	GC-FID, colonne Supel-Q Plot	10	33,3	85,56 - 93,94	2,53 - 11,76	[OZLEM, K. E., 2008]
	Eau - limonade	HS - Trap	GC-FID, colonne DB WAX	3	N.C	N.C	N.C	[LINSSEN, J. et al., 1995]
	Eau	Purge and Trap	GC-MS	N.C	2	N.C	N.C	[CERETTI, E. et al., 2010]
		Purge and Trap	GC-MS, colonne ZB-1	N.C	0,5 - 9	N.C	N.C	[SONG, Y.S. et al., 2003]
	moût de bière	HS-SPME, fibre DVB-CAR-PDMS	GC-MS, colonne Rtx 5SIMS	0,012 - 0,532	0,04 - 1,773	N.C	N.C	[DE SCHUTTER, D.P. et al., 2008]
		SPME	GC-MS	N.C	0,125 - 0,25	N.C	N.C	[CERETTI, E. et al., 2010]
Phtalates	Eau	HS-SPME, fibre optimale PDMS/DVB (65µm)	GC-MS, colonne CP-Sil8 CB low-bleed/MS	0,002 - 0,103	N.C	N.C	3,4 - 16	[POLO, M. et al., 2005]
		I-SPME, fibre PDMS/DVB (65µm)	GC-MS, colonne SPB 20	0,01 - 0,08	0,02 - 0,1	N.C	N.C	[MONTUORI, P. et al., 2008]

N.C : Non Communiquée

Principales méthodes d'analyses des contaminants ciblés (suite).

Famille	Matrice	Extraction	Analyse	L.D (µg.L ⁻¹)	L.Q (µg.L ⁻¹)	Recouvrement (%)	RSD (%)	Références
Phthalates	Eau	HS-SPME, fibre PDMS/DVB, DVB/CAR/PDMS	GC-MS, colonne DB-5MS	0,003 – 0,085	N.C	N.C	0,78 – 21,70	[CAO, X.L., 2008]
		Extraction avec l'hexane	GC-MS, colonne DB-5	0,005	N.C	N.C	N.C	[SCHMID, P. et al., 2008]
		Extraction avec CH ₂ Cl ₂ et pentane	GC-MS, colonne DB-5MS	0,02	N.C	N.C	N.C	[LEIVADARA, S.V. et al., 2008]
		SPE 1) C ₁₈ , 2) oasis	GC-MS, colonne HP 5MS	2 - 12	N.C	1) 42 – 106 2) 21 - 120	1) 0,2 – 13,3 2) 2,8 – 11,4	[CASAJUANA, N. et LACORTE, S., 2003]
		Extraction avec CH ₂ Cl ₂	GC-MS, colonne Rtx-5MS	0,002 – 0,03	N.C	70 - 94	N.C	[AMIRIDOU, D. et VOUTSA, D., 2011]
		I-SPME, fibre optimale PDMS/DVB (65µm)	GC-FID, colonne OPTIMA delta-3	5	N.C	N.C	N.C	[FENET, H. et al., 2001]
		SPME, fibre optimale PDMS/DVB (60µm)	HPLC-UV-Vis, colonne C ₁₈ , φ _m 100%CH ₃ CN, λ = 224nm	0,6	N.C	N.C	5	[KAYALI, N. et al., 2006]
		HS-SPME, I-SPME fibre 1) CW/DVB (70µm) 2) PDMS/DVB (65µm)	GC-MS, colonne DB-XLB	1) 0,1 - 1 2) 0,1 - 2	N.C	N.C	1) 24,2-41,4 2) 7,5 – 35,9	[STILES, R. et al., 2008]
		DLME, extraction par C ₆ H ₅ Cl, solvant de dispersion: acétone	GC-MS, colonne DB-5MS	0,002 – 0,008	N.C	68,1 – 88,9	4,6 – 6,8	[FARAHANI, H. et al., 2007]
		I-SPME, fibre optimale CAR/DVB (70µm)	GC-MS, colonne HP-5MS	0,005 – 0,04	N.C	N.C	4,4 – 28,3	[LUKS-BETLEI, K. et al., 2001]
		I-SPME, fibre PA (85µm)	GC-MS, colonne HP-5MS	0,006 – 0,17	N.C	N.C	7 - 19	[PENALVER, A. et al., 2000]

N.C : Non Communiquée

Principales méthodes d'analyses des contaminants ciblés (suite).

Famille	Matrice	Extraction	Analyse	L.D ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	L.Q ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recouvrement (%)	RSD (%)	Références
Phthalates	Eau	I-SPME, fibre optimale PDMS/DVB (65 μm)	GC-MS, colonne HP-5MS	0,002 - 0,027	N.C	N.C	4 - 11	[PENALVER, A. et al., 2001]
		I-SPME, fibre optimale PDMS/DVB (65 μm)	HPLC-UV-Vis, colonne C_{18} , $\phi_{\text{m}} 52,5\text{CH}_2\text{CN}/47,5\text{H}_2\text{O}$, $\lambda=226\text{nm}$	1	N.C	N.C	N.C	[KELLY, M.T. et LARROQUE, M., 1999]
	Eau	1) Extraction avec CH_2Cl_2 2) SPE C_{18}	GC-PID, colonne 1) DB-5 2) DB-1	1) 0,84-11,82	N.C	1) 62 - 73 2) 72 - 101	1) 16 - 23 2) 10 - 14	[US-EPA Method 506, 1995]
		1) Extraction avec CH_2Cl_2 2) SPE C_{18}	GC-ECD, colonne 1) DB-5 2) DB-1701	0,022 - 0,64	N.C	1) 59,5 - 98,5 2) 84,9 - 108	1) 1,0 - 7,3 2) 2,6 - 22,4	[US-EPA Method 8061A, 1996]
	Bière	HS-SPME, fibre calixarene	GC - FID, colonne SE-54	0,003 - 3,429	N.C	86,3 - 109,3	1,69 - 13,51	[YE, C.W. et al., 2009]
		HS-SPME, fibre 1) PA 2) PDMS-DVB 3) CW-DVB	GC-MS, colonne CP-WAX 52 CB	1) 0,04 - 1,6 2) 0,09 - 1,3 3) 0,06 - 2,9	1) 0,07 - 4,6 2) 0,15 - 2,2 3) 0,1 - 4,2	N.C	1) 5 - 42 2) 2 - 12 3) 4 - 28	[CARRILLO, J.D. et al., 2007]
	Huile d'olive	HS-SPME, fibre optimale DVB/CAR/PDMS (50/30 μm)	GC-MS, colonne ZB-5MS	20 - 50	N.C	N.C	7,6 - 18,6	[RIOS, J.J. et al., 2010]
		HS-SPME, fibre optimale PDMS (100 μm)	1) GC/ECD 2) GC/MS, colonne DB-35	1) 60 - 300	1) 200 - 500	N.C	1) 6 - 10 2) 14 - 23	[HOLADOVA, K. et al., 2007]
	Lait	HS-SPME, fibre optimale PDMS (100 μm)	GC-MS, colonne DB-5	0,01 - 4,7	N.C	82 - 104	6 - 11	[FENG, Y.L. et al., 2005]

N.C : Non Communiquée

Principales méthodes d'analyses des contaminants ciblés (suite).

Famille	Matrice	Extraction	Analyse	L.D. ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	L.Q. ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recouvrement (%)	RSD (%)	Références
Phthalates	Aliment	Extraction avec CH_2Cl_2 ou acetone/hexane	GC-MS, DB-XLB	N.C	(0,01 – 0,03)*	(88 – 104)*	(3 – 13)*	[FIERENS, T. et al., 2012]
		Injection direct	GC-FID, utilisation d'un adsorbant d'eau chromosorb P NAW dans l'injecteur, colonne DB-1	0,6 – 1,1	2 – 3,6	N.C	N.C	[KUBINEC, R. et al., 2005]
Aromatiques	Eau	Direct aqueous injection (DAI)	GC-MS, colonne Stabilwax	0,14 – 31,1	N.C	85 – 128	1 – 14,8	[ZWANK, L. et al., 2002]
		HS	GC-MS, colonne HP-5MS	0,01 – 0,09	N.C	N.C	N.C	[KAVCAR, P. et al., 2006]
		HS	GC-MS, GC-FID, et GC- μ ECD, colonne HP-5MS	N.C	N.C	N.C	N.C	[SZELEWSKI, M.J. et QJIMBY, B.D., 2000]
		HS-Trap	GC-FID et GC-ECD, colonne PerkinElmer Elite volatiles.	0,0005-0,0909	N.C	81 – 122	N.C	[BARANI, F. et al., 2006]
		Purge and Trap	GC-MS	N.C	0,05 – 3,4	N.C	N.C	[GELOVER, S. et al., 2000]
		Purge and Trap	GC-MS, colonne VOCOL, DB-624, DB-5	0,1 – 0,77	N.C	80 – 120	1 – 14	[US-EPA Method 524.2, 1995]
		Purge and Trap	1) GC-PID, 2) GC-ECD, colonne VOCOL, RTX-502.2, DB-62	1) 0,01 – 0,06 2) 0,01 – 3	N.C	1) 97 – 109 2) 86 – 109	1) 0,78 – 9,5 2) 1,5 – 11,3	[US-EPA Method 502.2, 1989]
		HS-SPME, fibre optimale PDMS/DVB (65 μm)	GC-FID, colonne HP-1	0,02 – 1,1	N.C	N.C	2,6 – 8,5	[ARAMBARRI, I. et al., 2004]
		HS-SPME, fibre optimale PDMS/DVB (65 μm)	GC- μ FID, colonne SPB-5	0,44 – 1,4	N.C	N.C	5,8 – 8,3	[JI, J. et al., 2006]

* : Pour les aliments aqueux.

N.C : Non Communiquée

Principales méthodes d'analyses des contaminants ciblés (suite).

Famille	Matrice	Extraction	Analyse	L.D ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	L.Q ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	Recouvrement (%)	RSD (%)	Références
Aromatiques	Eau	fiber-in-tube LPME, fibre en PTFE, extraction par hexane	GC-FID, colonne SE-52	0,3 - 5	N.C	86 - 101	3,6 - 8,1	[WANG, J.X. et al., 2006]
		HS-SPME-cryo-Trap, fibre CAR/PDMS (75 μm)	GC-MS	$1 \cdot 10^{-5}$ - $5 \cdot 10^{-5}$	N.C	N.C	7,8 - 11,6	[LEE, M.R. et al., 2007]
		USA-DLLME, extraction par $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	GC-FID, colonne CBPS	0,4 - 2	N.C	94 - 99	1,58 - 5,75	[HASHEMI, M. et al., 2012]

* : Pour les aliments aqueux.

N.C : Non Communiquée

Liste des abréviations : DNPH : 2,4-dinitrophenylhydrazine, CH_2Cl_2 : dichlorométhane, ϕ_m : phase mobile, SPE : Solid phase extraction, CH_3CN : acétonitrile, DAD : Diode-Array Detection, CH_3OH : méthanol, ESI-MS-MS : électrospray ionization-tandem mass spectrometry, $\text{NH}_4\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2$: acétate d'ammonium, PFOA : O-(2,3,4,5,6-pentafluorobenzyl) hydroxylamine, ECD : Electron Capture Detector, HS : headspace, FID : Flame Ionization Detector, I-SPME : Immersion- solid phase microextraction, DVB: Divinylbenzene, CAR: Carboxen, PDMS: Polydimethylsiloxane, CW : Carbowax, PA: Polyacrylate, PID : Photoionization Detector, DLLME : dispersive liquid-liquid microextraction, LPME : liquid phase microextraction technique, PTFE : polytetrafluoroethylene, USA : ultrasound-assisted.

Annexe 7 : Exemple de validation de la gamme d'étalonnage du formaldéhyde

NF T 90-210 MAI 2009		Etalonnage linéaire pondéré en 1/x						
Analyte et unité : Formaldéhyde-DNPH en $\mu\text{g.L}^{-1}$							niveaux	5
Méthode : Dérivatisation avec DNPH - extraction par SPE C18 - analyse par HPLC/UV - gamme 20-50-100-400-900 $\mu\text{g.L}^{-1}$							gammes	5
Opérateur : Loyal							b1	b0
J1	20	50	100	400	900	6.28341618	10.6156439	
J2	132.4	310.9	677.2	2604.8	5564.4	6.36350129	5.99062048	
J3	127.5	338.9	645.4	2534.2	5738.3	6.48191988	4.8755537	
J4	140	315	641.7	2667.3	5788.8	6.34440321	-1.69454422	
J5	122.7	319.8	636.2	2543.6	5695.5	6.3217088	-0.14238659	
J5	121.2	319.6	647.3	2560.3	5643.8			
Test de Fisher		La fonction d'étalonnage est validée dans le domaine étudié.						
Biais relatifs								
% Ecart Max admis	10	10	10	10	10			
% Ecart Max obs	4.53	4.63	6.09	3.22	1.79			
	accepté	accepté	accepté	accepté	accepté			
Ecart max		La fonction d'étalonnage est acceptable dans le domaine étudié.						
Profil d'exactitude							Représentation graphique des grandeurs retrouvées par rapport aux grandeurs théoriques	
Grandeurs retrouvées								
Les variances sont homogènes.								
recherche de valeurs aberrantes								
valeur forte	aberrante	acceptée	acceptée	acceptée	acceptée			
valeur faible	acceptée	acceptée	acceptée	acceptée	acceptée			
Grandeurs retrouvées								
J1	19.3818701	47.7899836	106.086297	412.862093	883.879756			
J2	19.0947364	52.3154415	100.48075	397.298478	900.810594			
J3	20.8463614	47.8445353	98.2462691	410.746275	892.316559			
J4	19.6069733	50.6737251	100.544452	401.187387	897.987463			
J5	19.1945549	50.5784744	102.415724	405.023779	892.787467			
Tableau des biais absolus								
J1	-0.6181299	-2.21001639	6.08629722	12.8620933	-16.1202442			
J2	-0.90526363	2.3154415	0.48074956	-2.7015217	0.81059428			
J3	0.84636144	-2.15546468	-1.75373092	10.7462749	-7.68344071			
J4	-0.39302672	0.67372509	0.54445201	1.18738663	-2.01253701			
J5	-0.8054451	0.5784744	2.4157245	5.02377892	-7.21253272			
Moyenne biais	-0.37510078	-0.15956802	1.55469847	5.42360241	-6.44363208			
Ecart-type biais	0.71021534	1.97184546	2.93242316	6.47659274	6.48119511			

Exemple de validation de la gamme d'étalonnage du formaldéhyde (suite)

Tableau des biais relatifs (%)					
J1	-3.09064951	-4.42003278	6.08629722	3.21552333	-1.79113825
J2	-4.52631816	4.630883	0.48074956	-0.67538043	0.09006603
J3	4.2318072	-4.31092936	-1.75373092	2.68656872	-0.85371563
J4	-1.96513362	1.34745018	0.54445201	0.29684666	-0.22361522
J5	-4.0272255	1.1569488	2.4157245	1.25594473	-0.80139252

Test de Fisher : test d'adéquation au modèle d'étalonnage					
Source variation	Somme des carres	Degrés de liberté	Variances	Critère calculé	Valeur table
Modèle	367.595537	5	73.5191074	3.79184048	4.103
Expérimentale	387.775318	20	19.3887659		
Totale	755.370854	25			LA FONCTION ETALONNAGE EST ACCEPTABLE DANS LE DOMAINE ETUDIE

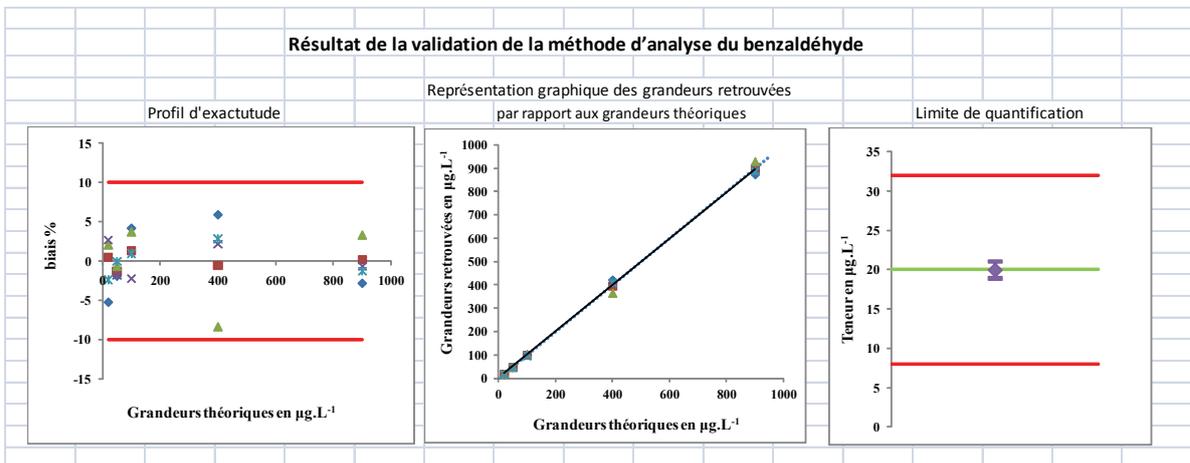
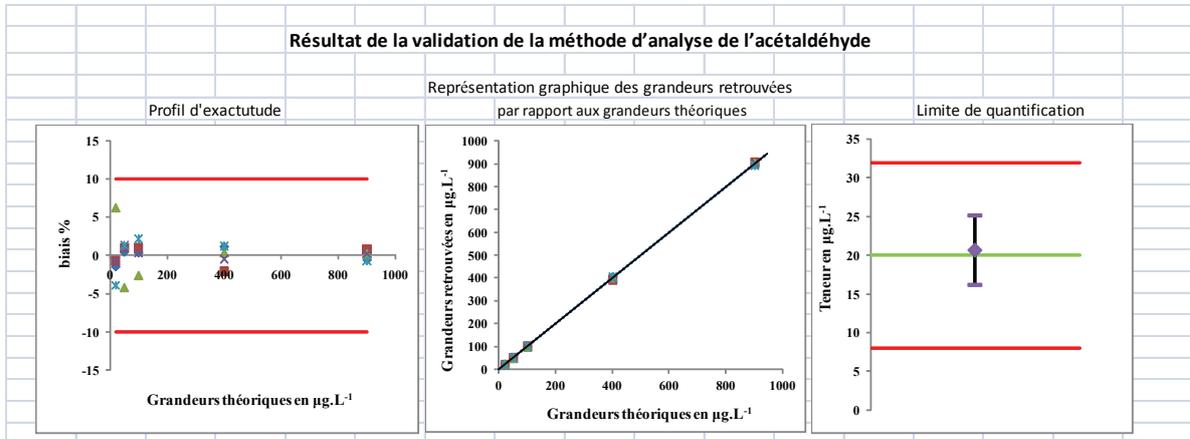
Homogénéité des variances, Test de Cochran					
Ctest	0.50440583	3.88817454	8.59910556	41.9462535	42.00589
Ctable	0.544		Les variances sont homogènes.		

Recherche valeurs aberrantes dans les grandeurs retrouvées, test de Dixon					
				seuil table à 5% :	0.642
valeur forte	0.70756475	0.36277355	0.46818362	0.13594646	0.16674492
valeur faible	0.05698624	0.01205441	0.28500924	0.24987179	0.49830985
yn	20.8463614	52.3154415	106.086297	412.862093	900.810594
y1	19.0947364	47.7899836	98.2462691	397.298478	883.879756
	19.3818701				
		100.48075			
		47.8445353		410.746275	892.316559
	19.6069733	50.6737251	100.544452	401.187387	897.987463
	19.1945549	50.5784744	102.415724	405.023779	892.787467
yn-1	19.6069733	50.6737251	102.415724	410.746275	897.987463
y2	19.1945549	47.8445353	100.48075	401.187387	892.316559

Annexe 8 : Exemple de validation de la limite de quantification du formaldéhyde

Nombre de série		5									
Nombre de répétitions par série		2									
				LOQ visée :							
b1	b0			20		Grandeurs retrouvées		moyenne	S ² série		
6.28341618	10.6156439	129.9	133.8	18.9839974	19.6046788	19.2943381	0.19262274				
6.36350129	5.99062048	127.6	129.4	19.110451	19.3933141	19.2518826	0.04000578				
6.48191988	4.87555537	133.7	128.2	19.8744272	19.0259131	19.4501702	0.35998803				
6.34440321	-1.69454422	122.1	120.6	19.5124017	19.2759729	19.3941873	0.0279493				
6.3217088	-0.14238659	126.9	126.6	20.0962098	20.0487543	20.0724821	0.00112601				
				EMA		60%					
				$z_{LQ} \pm 2s_{LQ}$		LQ \pm %xLQ					
				$z_{LQ} + 2s_{LQ} < LQ + \%xLQ$ OK		20.3254854 32					
				$z_{LQ} - 2s_{LQ} > LQ - \%xLQ$ OK		18.6597387 8					
				LOQ acceptée							
				recherche valeurs aberrantes							
moyenne z	19.492612			F: 20.096209		acceptée					
S ² répété	0.12433838			f: 18.983997		acceptée					
S ² intersérie	0.04908112										
S ² FI	0.1734195										
S _{FI}	0.41643667										
CV%	2.14%										

Annexe 9 : Résultats de la validation de la méthode d'analyse de l'acétaldéhyde et du benzaldéhyde



Annexe 10 : Résultats de l'analyse des aldéhydes dans 89 échantillons d'eau minérale embouteillée avec les conditions d'expositions.

Source	Conditions d'exposition	Taille	Date de production	Date d'analyse	date d'expiration	FA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	AA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	BA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
1A.p	20 J à 4°C	0,5L	20/07/2011	31/10/2011	20/07/2013	N.D	N.D	N.D
1A.p	20 J à 40°C	0,5L	20/07/2011	31/10/2011	20/07/2013	D	D	N.D
1B.m	T.A.	2L	20/05/2011	10/11/2011	20/05/2013	N.D	N.D	N.D
1C.g	T.A.	5L	17/06/2011	25/11/2011	17/08/2013	N.D	N.D	N.D
2A.p	T.A.	0,5L	20/12/2010	4/3/2011	20/12/2011	N.D	N.D	N.D
2B.m	T.A.	1,5L	1/11/2010	29/4/2011	1/11/2011	N.D	N.D	N.D
2C.p	10 J à 4°C	0,5L	30/05/2011	24/10/2011	30/05/2012	N.D	N.D	N.D
2C.p	10 J à 40°C	0,5L	30/05/2011	24/10/2011	30/05/2012	D	D	N.D
2D.g	T.A.	10L	27/10/2011	25/11/2011	27/10/2012	N.D	N.D	N.D
3A.m	T.A.	2L	12/8/2011	10/11/2011	12/8/2013	N.D	N.D	N.D
4A.p	T.A.	0,5L	16/10/2010	4/3/2011	16/10/2011	D	N.D	N.D
4B.m	T.A.	1,5L	11/8/2011	9/11/2011	10/8/2013	N.D	N.D	N.D
4C.p	20 J à 4°C	0,5L	—	24/11/2011	—	N.D	N.D	N.D
4C.p	20 J à 40°C	0,5L	—	24/11/2011	—	D	91	N.D
4D.g	T.A.	10L	2/9/2011	25/11/2011	2/3/2012	N.D	N.D	N.D
5A.p	T.A.	0,5L	—	13/06/2011	—	61	D	N.D
5B.m	Cave (5mois)	2L	21/4/2010	14/06/2011	21/4/2012	53	D	N.D
5B.m	Soleil (5mois)	2L	21/4/2010	13/06/2011	21/4/2012	180	46	N.D
5C.p	10 J à 4°C	0,5L	7/9/2011	26/10/2011	6/9/2012	N.D	N.D	N.D
5C.p	10 J à 40°C	0,5L	7/9/2011	26/10/2011	6/9/2012	D	D	N.D
5D.m	T.A.	1,5L	21/07/2011	4/11/2011	20/07/2012	N.D	N.D	N.D
6A.p	T.A.	0,5L	29/9/2009	7/3/2011	29/9/2011	N.D	N.D	N.D
6B.p	T.A.	0,5L	4/3/2011	11/3/2011	4/3/2013	N.D	D	N.D
6C.m	Cave (5mois)	2L	10/5/2010	14/06/2011	10/5/2012	65	D	N.D
6C.m	Soleil (5mois)	2L	10/5/2010	13/06/2011	10/5/2012	52	D	N.D
6D.p	20 J à 4°C	0,5L	24/08/2011	4/11/2011	24/08/2013	N.D	N.D	N.D
6D.p	20 J à 40°C	0,5L	24/08/2011	4/11/2011	24/08/2013	21	72	N.D
6E.m	T.A.	2L	17/08/2011	10/11/2011	17/08/2013	N.D	N.D	N.D
6F.g	T.A.	5L	6/9/2011	25/11/2011	6/9/2013	N.D	N.D	N.D
7A.p	0 J à 40°C	0,5L	5/3/2011	30/5/2011	5/3/2013	D	N.D	N.D
7A.p	1 J à 40°C	0,5L	5/3/2011	30/5/2011	5/3/2013	30	D	N.D
7A.p	4 J à 40°C	0,5L	5/3/2011	30/5/2011	5/3/2013	36	24	N.D
7A.p	7 J à 40°C	0,5L	5/3/2011	31/5/2011	5/3/2013	40	21	N.D
7A.p	10 J à 40°C	0,5L	5/3/2011	31/5/2011	5/3/2013	52	29	N.D
7B.p	T.A.	0,5L	22/02/2011	11/3/2011	22/02/2013	N.D	D	N.D
7C.m	T.A.	1,5L	23/02/2011	29/04/2011	23/02/2013	N.D	N.D	N.D
7D.m	Cave (5mois)	2L	6/5/2010	14/06/2011	6/5/2012	50	D	N.D
7D.m	Soleil (5mois)	2L	6/5/2010	13/06/2011	6/5/2012	50	D	N.D
7E.p	10 J à 4°C	0,5L	4/9/2011	26/10/2011	4/9/2012	N.D	N.D	N.D
7E.p	10 J à 40°C	0,5L	4/9/2011	26/10/2011	4/9/2012	20	D	N.D
7F.m	T.A.	2L	8/9/2011	10/11/2011	8/9/2013	N.D	N.D	N.D
7G.g	T.A.	6L	29/07/2011	15/11/2011	29/04/2012	N.D	N.D	N.D
8A.p	T.A.	0,5L	15/12/2010	4/3/2011	14/6/2012	D	N.D	N.D
8B.m	T.A.	1,5L	—	29/04/2011	—	D	N.D	N.D
8C.p	20 J à 4°C	0,5L	12/8/2011	31/10/2011	11/2/2013	N.D	N.D	N.D
8C.p	20 J à 40°C	0,5L	12/8/2011	31/10/2011	11/2/2013	D	D	N.D
9A.p	T.A.	0,5L	29/1/2011	11/3/2011	29/01/2013	N.D	N.D	N.D
9B.m	T.A.	1,5L	31/12/2010	29/4/2011	31/12/2012	D	N.D	N.D
9C.m	Cave (5mois)	1,5L	1/1/2010	14/06/2011	1/1/2012	71	D	N.D
9C.m	Soleil (5mois)	1,5L	1/1/2010	13/06/2011	1/1/2012	170	62	N.D
9D.p	20 J à 4°C	0,5L	24/5/2011	2/11/2011	24/5/2013	N.D	N.D	N.D
9D.p	20 J à 40°C	0,5L	24/5/2011	2/11/2011	24/5/2013	D	D	N.D
9E.m	T.A.	1,5L	6/2/2011	10/11/2011	6/2/2013	N.D	N.D	N.D

Numéro : Non commercial, Couleur : Lieu d'embouteillage, Lettre majuscule : Date de conditionnement, Lettre minuscule : Taille, T.A : Température ambiante, J : Jour, D : Détecté, N.D : Non détecté.

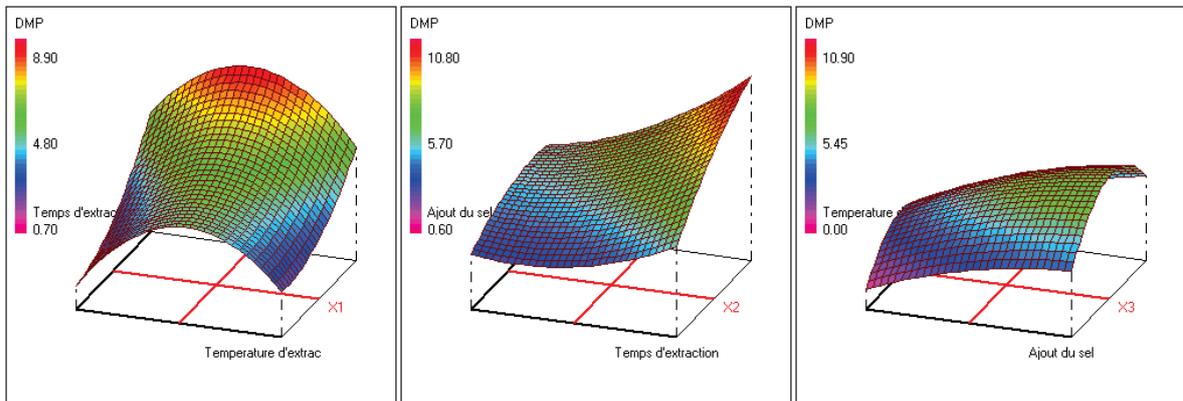
Résultats de l'analyse des aldéhydes dans 91 échantillons d'eau minérale embouteillée avec les conditions d'expositions (suite).

Source	Conditions d'exposition	Taille	Date de production	Date d'analyse	date d'expiration	FA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	AA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	BA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
10A.p	10 J à 4°C	0,5L	10/9/2011	24/10/2011	10/8/2012	N.D	N.D	N.D
10A.p	10 J à 40°C	0,5L	10/9/2011	24/10/2011	10/8/2012	22	20	N.D
10B.m	T.A.	1,5L	8/12/2010	9/11/2011	7/1/2012	N.D	N.D	N.D
10C.g	T.A.	5L	13/01/2011	14/11/2011	13/01/2012	N.D	N.D	N.D
11A.p	10 J à 4°C	0,5L	5/7/2011	26/10/2011	5/7/2012	N.D	N.D	N.D
11A.p	10 J à 40°C	0,5L	5/7/2011	26/10/2011	5/7/2012	N.D	D	N.D
11B.m	T.A.	2L	13/01/2011	9/11/2011	13/01/2013	N.D	N.D	N.D
11C.m	T.A.	2L	7/7/2011	10/11/2011	7/7/2013	N.D	N.D	N.D
11.D.g	T.A.	5L	8/8/2011	14/11/2011	8/8/2013	N.D	D	N.D
12A.p	T.A.	1,5L	5/3/2011	29/04/2011	5/3/2013	D	N.D	N.D
12B.m	20 J à 4°C	2L	20/06/2011	2/11/2011	20/6/2013	N.D	N.D	N.D
12B.m	20 J à 40°C	2L	20/06/2011	2/11/2011	20/6/2013	D	D	N.D
12C.g	T.A.	5L	23/03/2011	15/11/2011	23/03/2013	N.D	D	N.D
13A.p	T.A.	0,5L	16/7/2011	4/11/2011	16/1/2013	D	N.D	N.D
14A.m	T.A.	2L	15/09/2011	9/11/2011	15/03/2013	N.D	N.D	N.D
14B.p	20 J à 4°C	0,5L	24/09/2011	24/11/2011	24/09/2013	26	D	N.D
14B.p	20 J à 40°C	0,5L	24/09/2011	24/11/2011	24/09/2013	41	32	N.D
15A.m	T.A.	1,5L	7/1/2011	10/11/2011	6/2/2012	N.D	N.D	N.D
16A.g	T.A.	6L	15/9/2011	14/11/2011	16/3/2013	N.D	N.D	N.D
16B.p	20 J à 4°C	0,5L	—	4/4/2012	—	D	D	N.D
16B.p	20 J à 40°C	0,5L	—	4/4/2012	—	46	29	N.D
17A.g	T.A.	6L	15/10/2011	14/11/2011	15/10/2012	N.D	N.D	N.D
18A.m	Cave (5mois)	1L	—	14/06/2011	—	57	D	N.D
18A.m	Soleil (5mois)	1L	—	13/06/2011	—	88	D	N.D
18B.m	10 J à 4°C	1L	—	24/02/2012	11/11/2012	N.D	D	N.D
18B.m	10 J à 40°C	1L	—	5/3/2012	11/11/2012	D	D	N.D
18C.m	T.A.	1,5L	—	23/02/2012	7/7/2013	N.D	D	N.D
19A.p	10 J à 4°C	0,5L	—	24/02/2012	31/5/2013	N.D	D	N.D
19A.p	10 J à 40°C	0,5L	—	5/3/2012	31/5/2013	D	D	N.D
19B.m	T.A.	1,5L	—	23/02/2012	29/06/2013	N.D	D	N.D
19C.m	20 J à 4°C (verre)	0,75L	31/08/2011	4/4/2012	28/02/2013	N.D	N.D	N.D
19C.m	20 J à 40°C (verre)	0,75L	31/08/2011	4/4/2012	28/02/2013	N.D	N.D	N.D
20A.p	10 J à 4°C	0,5L	20/04/2011	24/02/2012	20/04/2012	N.D	D	N.D
20A.p	10 J à 40°C	0,5L	20/04/2011	5/2/2012	20/04/2012	D	D	N.D
20B.m	T.A.	1,5L	22/03/2011	23/02/2012	22/03/2012	N.D	D	N.D
21A.m	T.A.	1,5L	—	23/02/2012	4/4/2013	N.D	D	N.D
Numéro :	Nom commercial					> Limite maximale admise (LMA)		
Couleur :	Lieu d'embouteillage					< Limite maximale admise (LMA)		
Lettre majuscule :	Date de conditionnement					Detecté (D)		
Lettre minuscule :	Taille					Non detecté (N.D)		
T.A. :	Température ambiante							
J :	Jour							

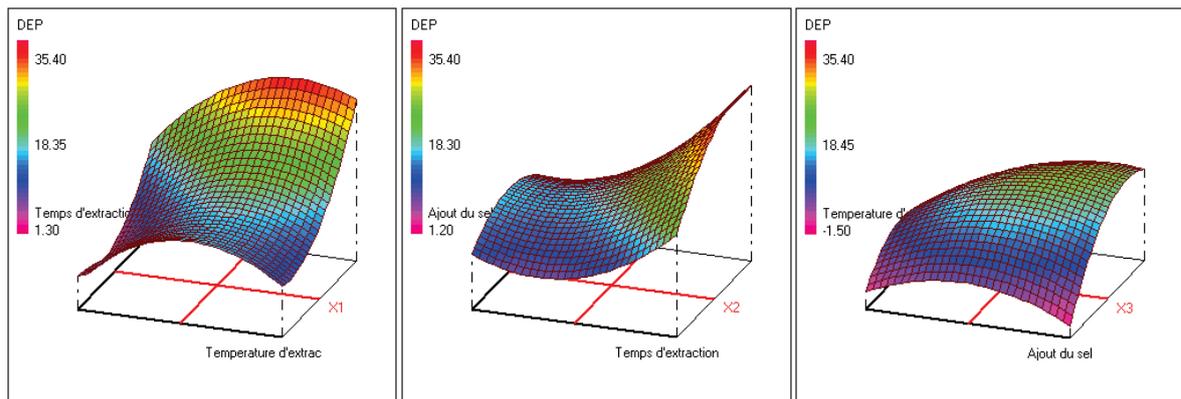
Annexe 11 : Courbes de l'optimisation de la SPME

Courbes des surfaces de réponses pour le :

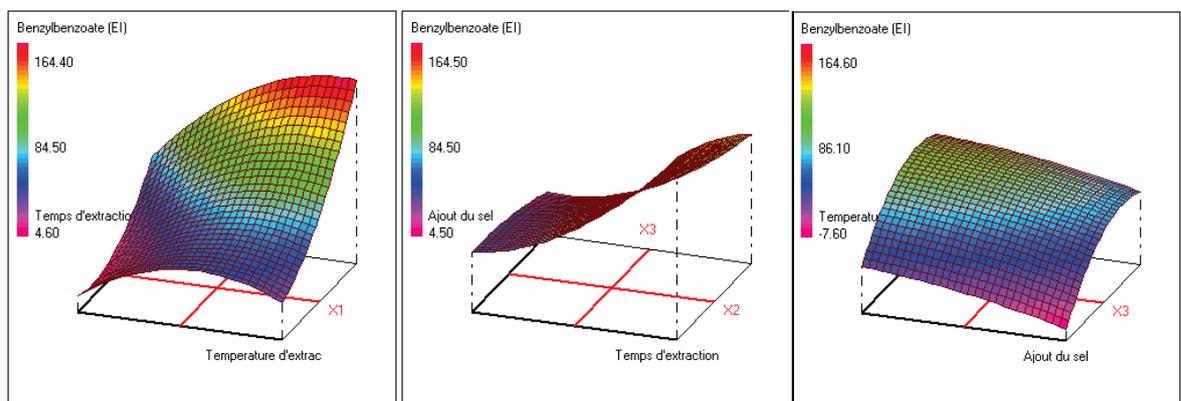
Diméthylphtalate (DMP)



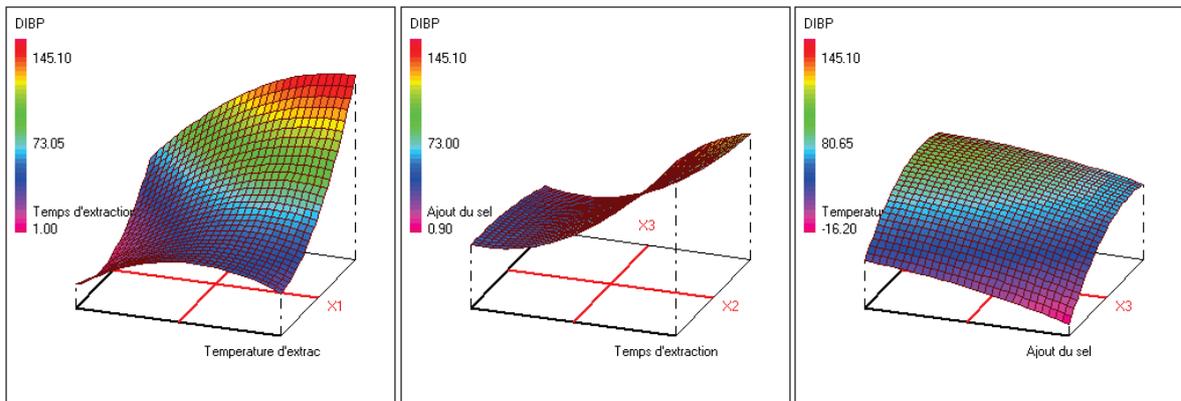
Diéthylphtalate (DEP)



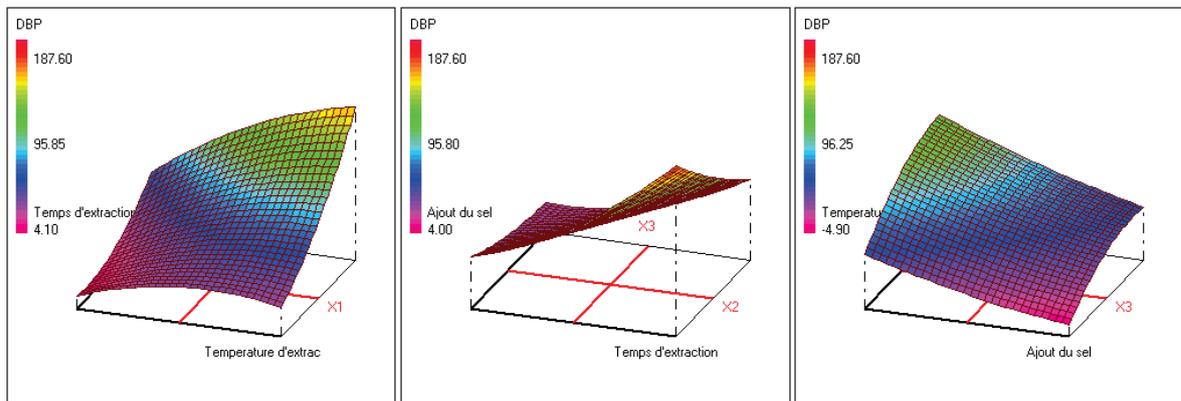
Benzoate de benzyle (EI)



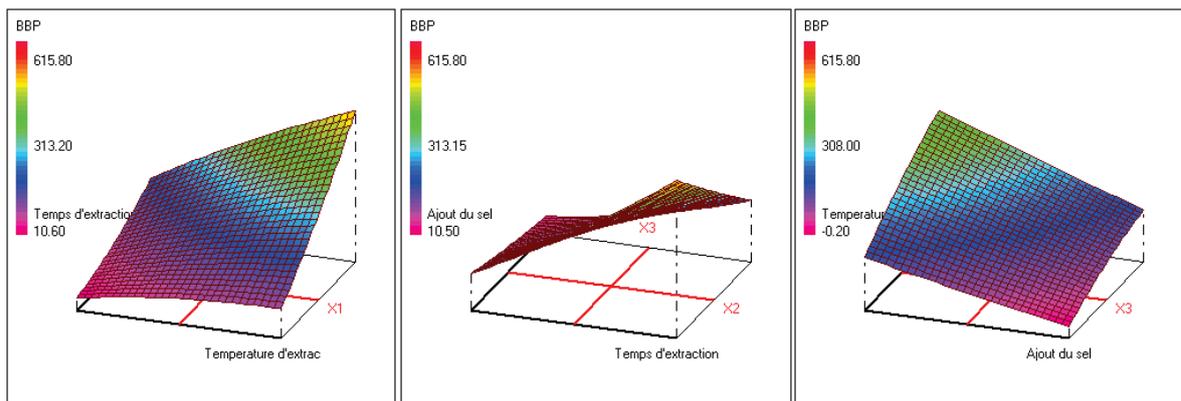
Diisobutylphthalate (DIBP)



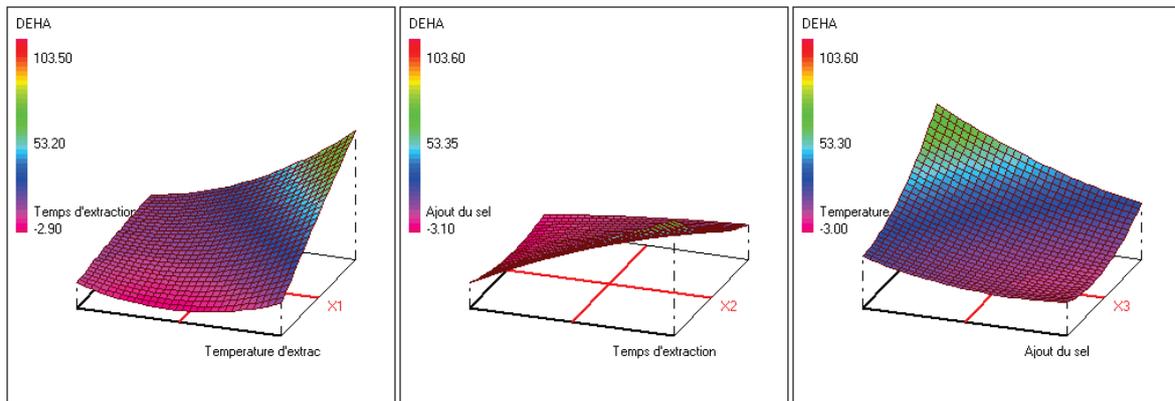
Dibutylphthalate (DBP)



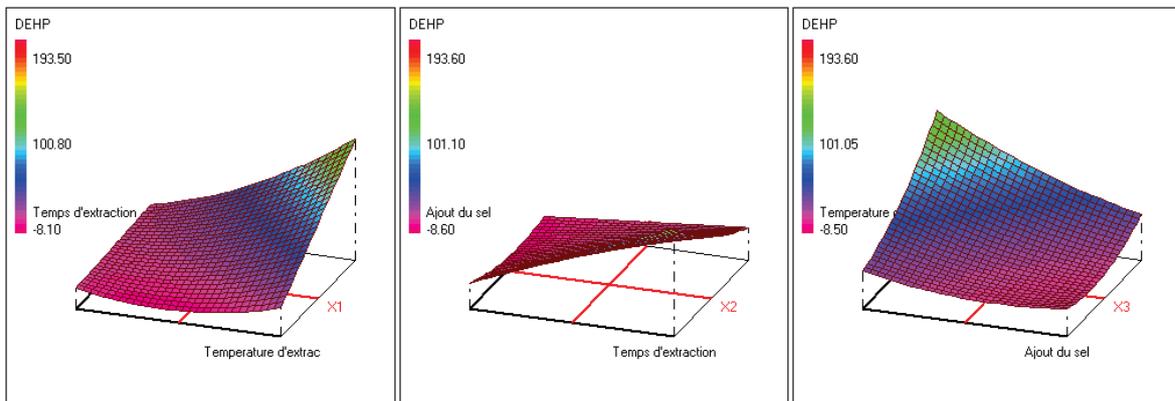
Benzylbutylphthalate (BBP)



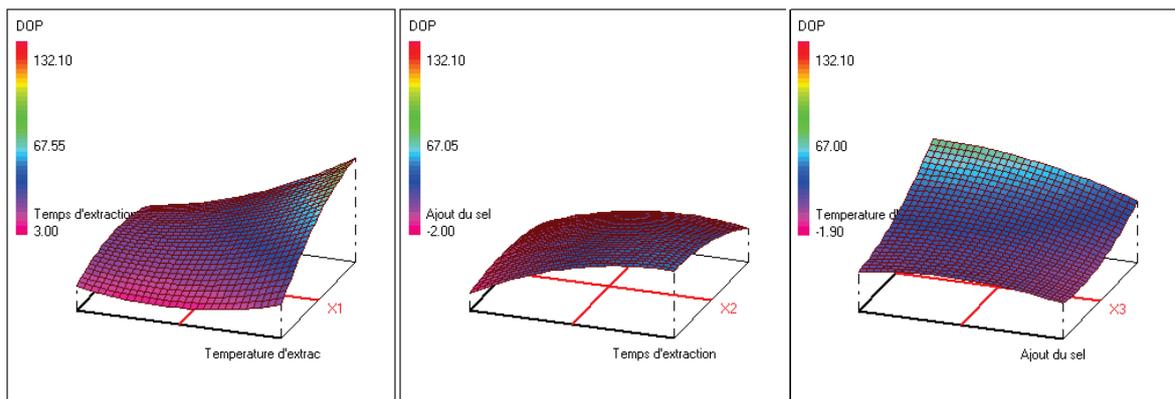
Diéthylhexyladipate (DEHA)



Diéthylhexylphthalate (DEHP)

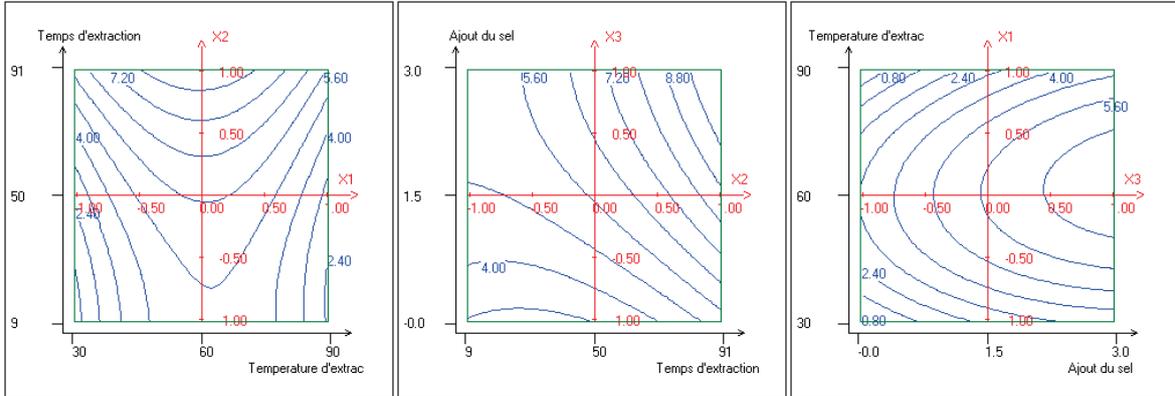


Dioctylphthalate (DOP)

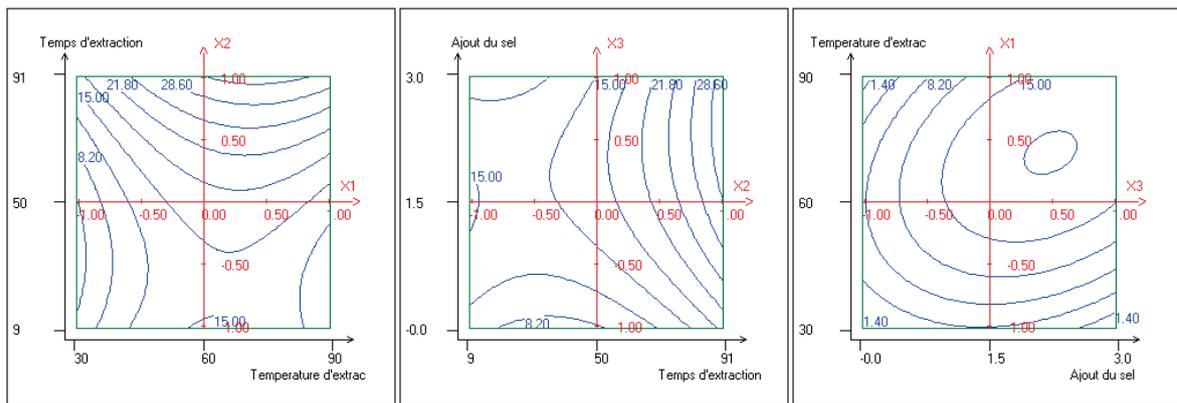


Courbes d'iso-réponses pour le :

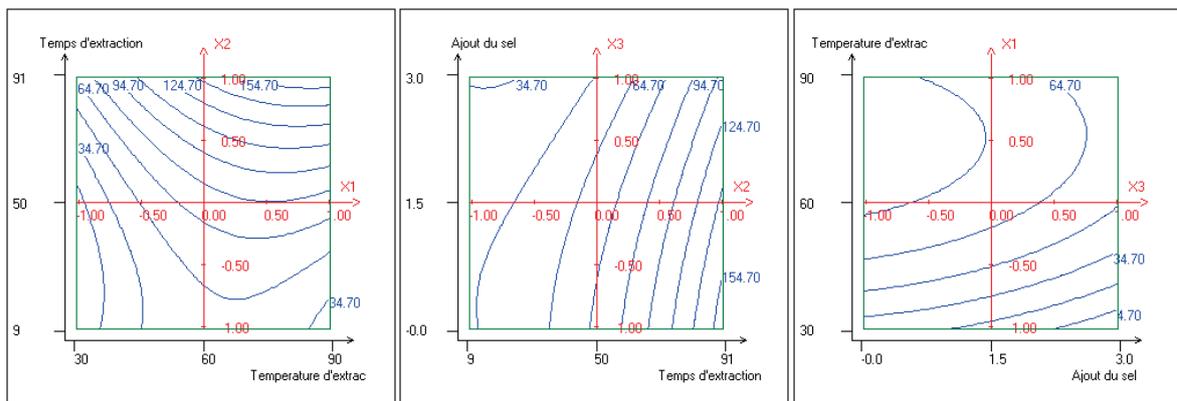
Diméthylphthalate (DMP)



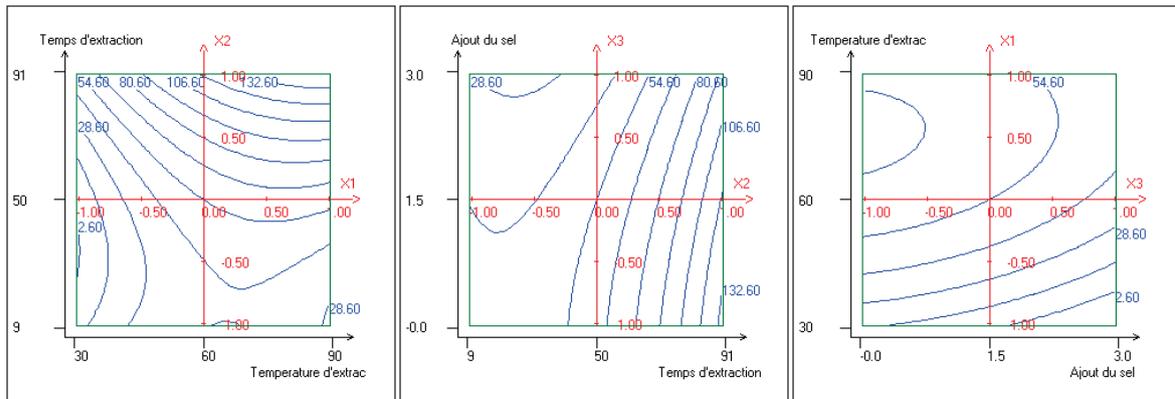
Diéthylphthalate (DEP)



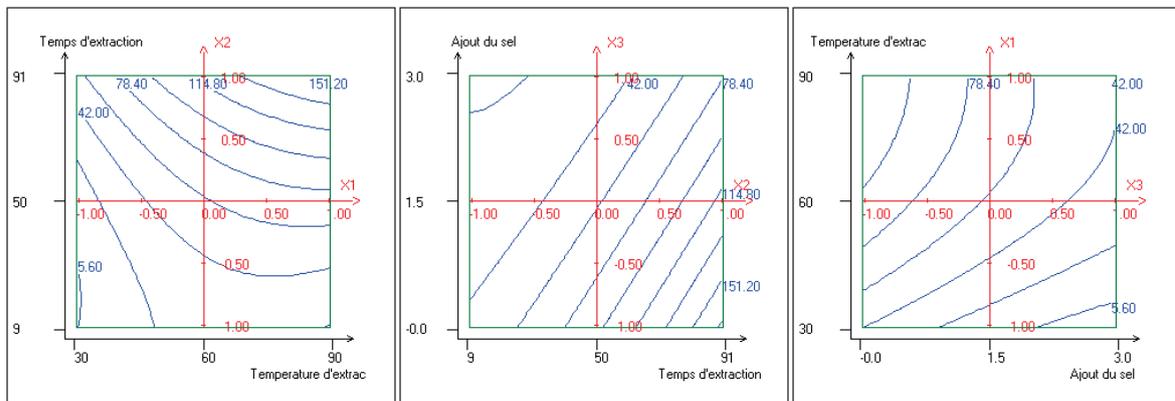
Benzoate de benzyle (EI)



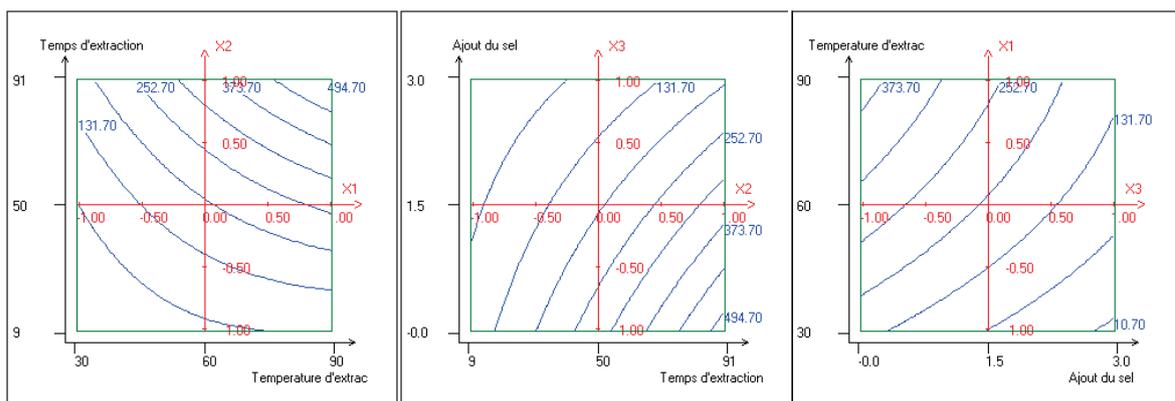
Diisobutylphthalate (DIBP)



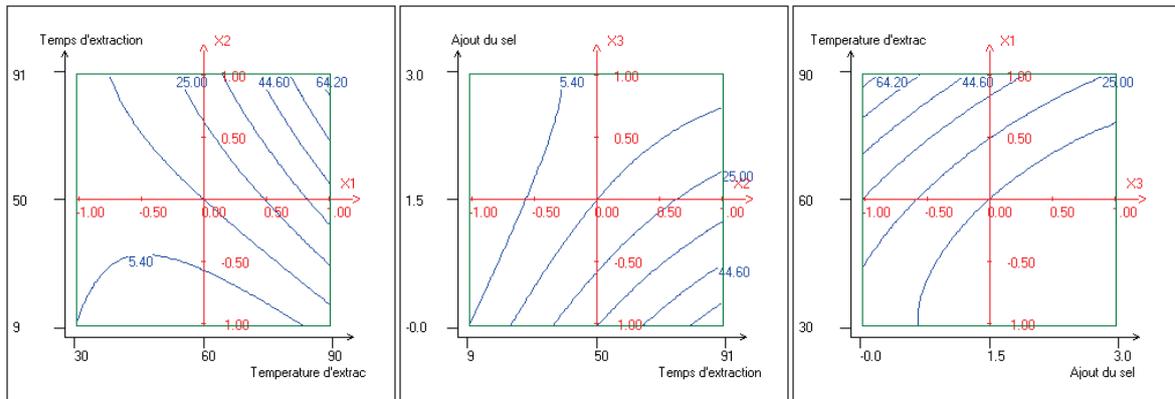
Dibutylphthalate (DBP)



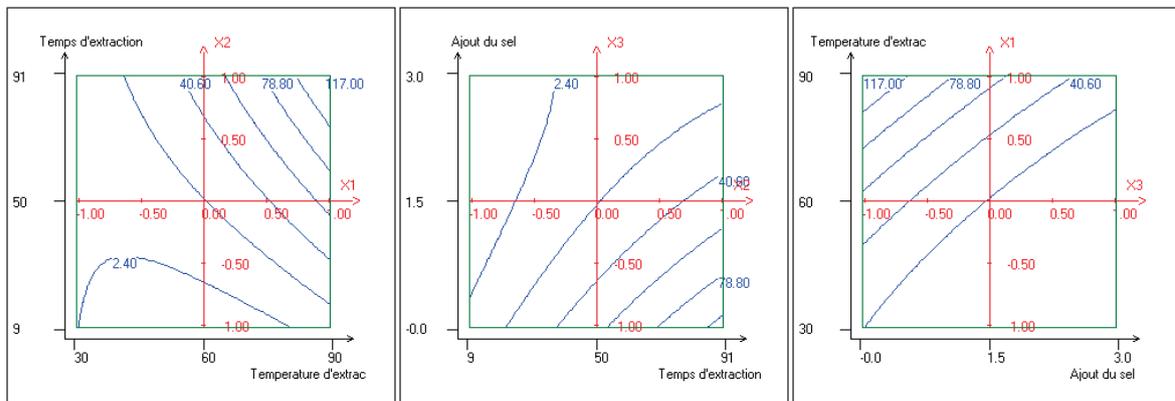
Benzylbutylphthalate (BBP)



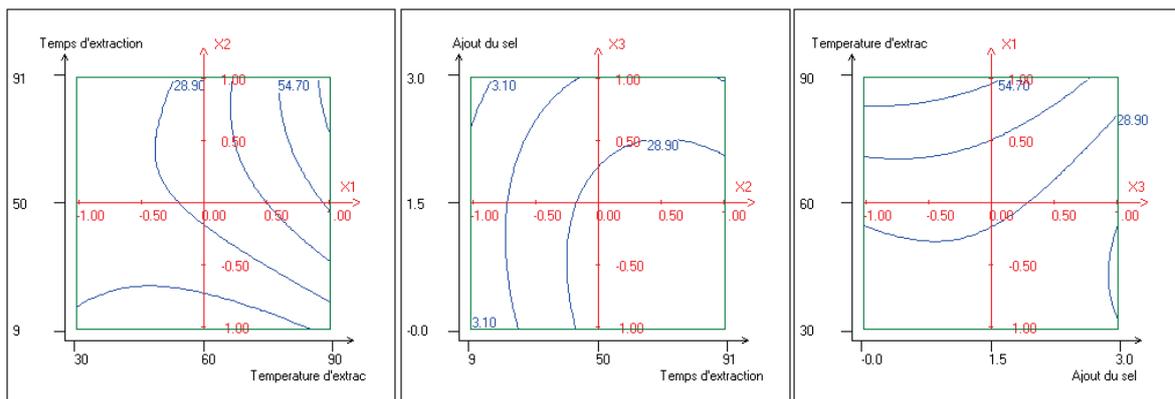
Diéthylhexyladipate (DEHA)



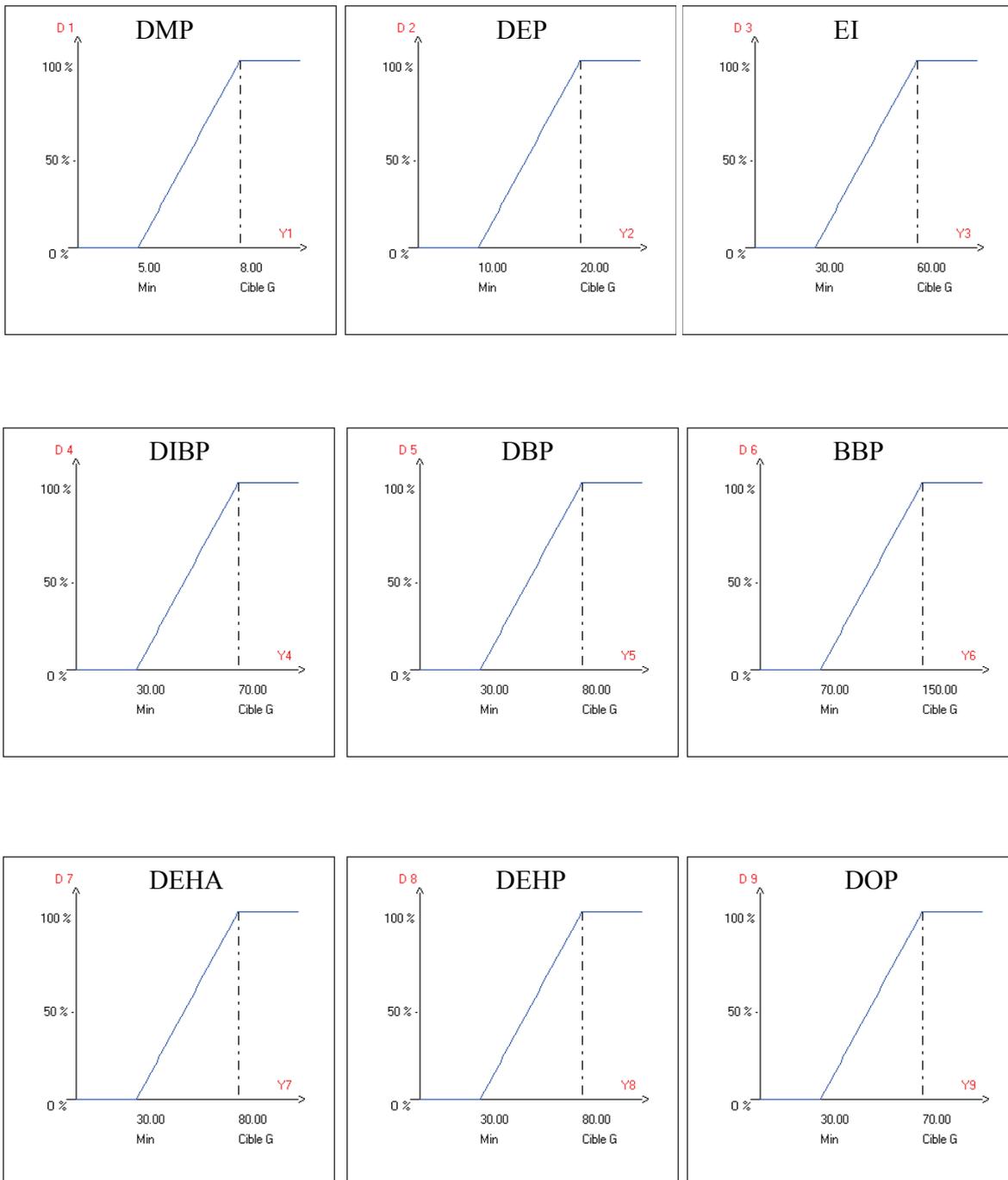
Diéthylhexylphthalate (DEHP)



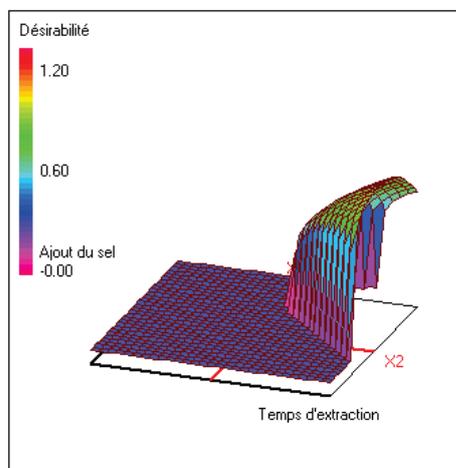
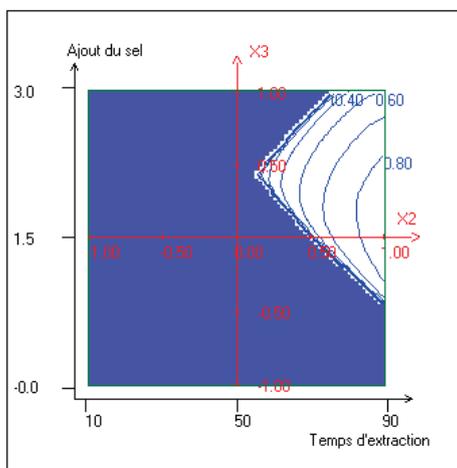
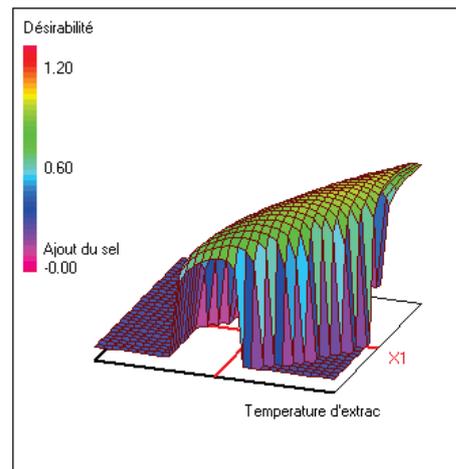
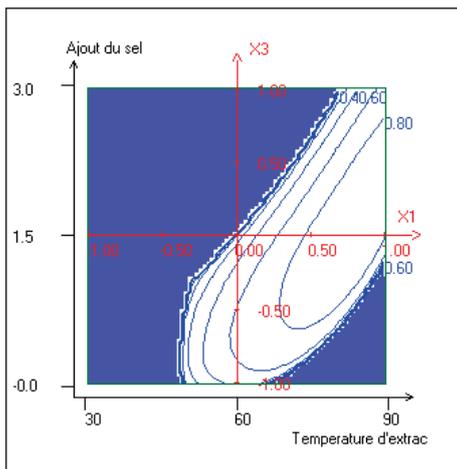
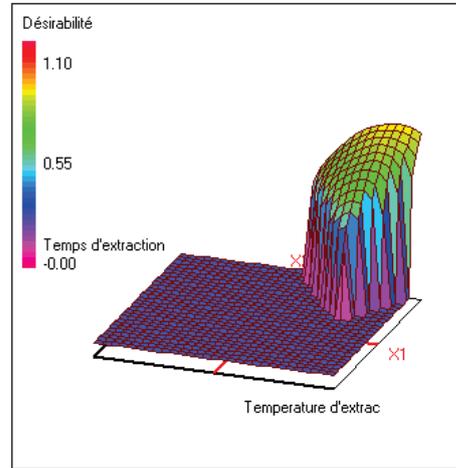
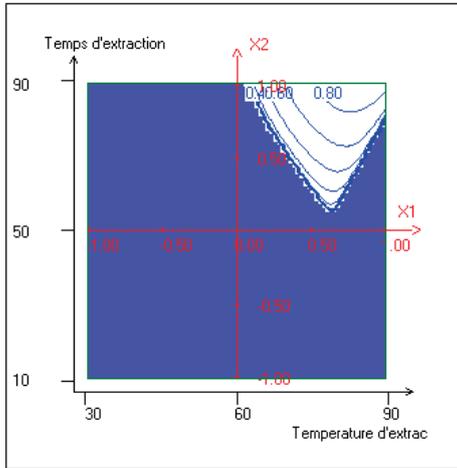
Dioctylphthalate (DOP)



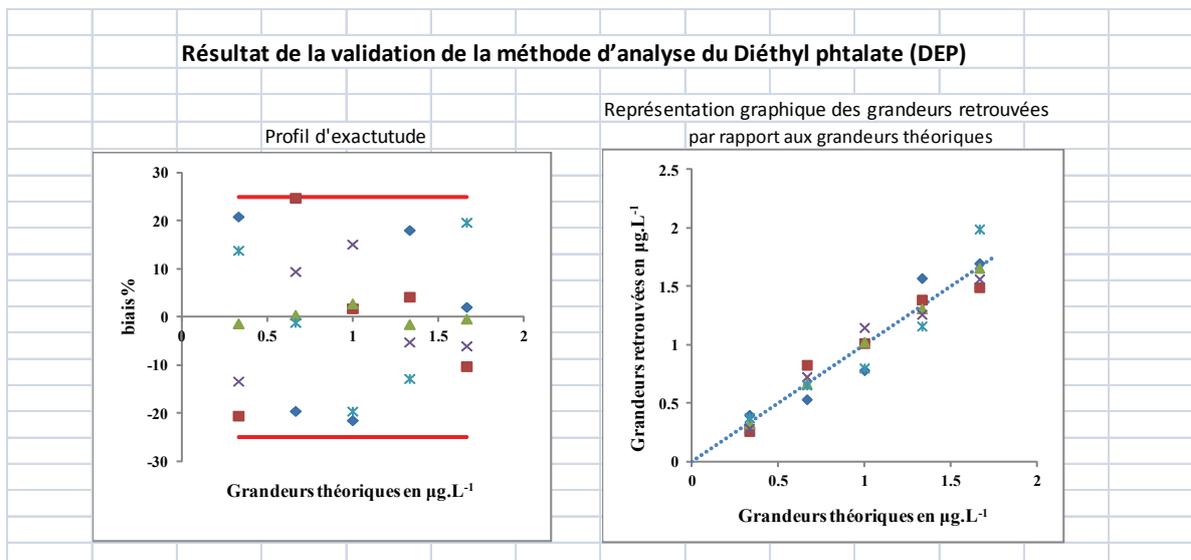
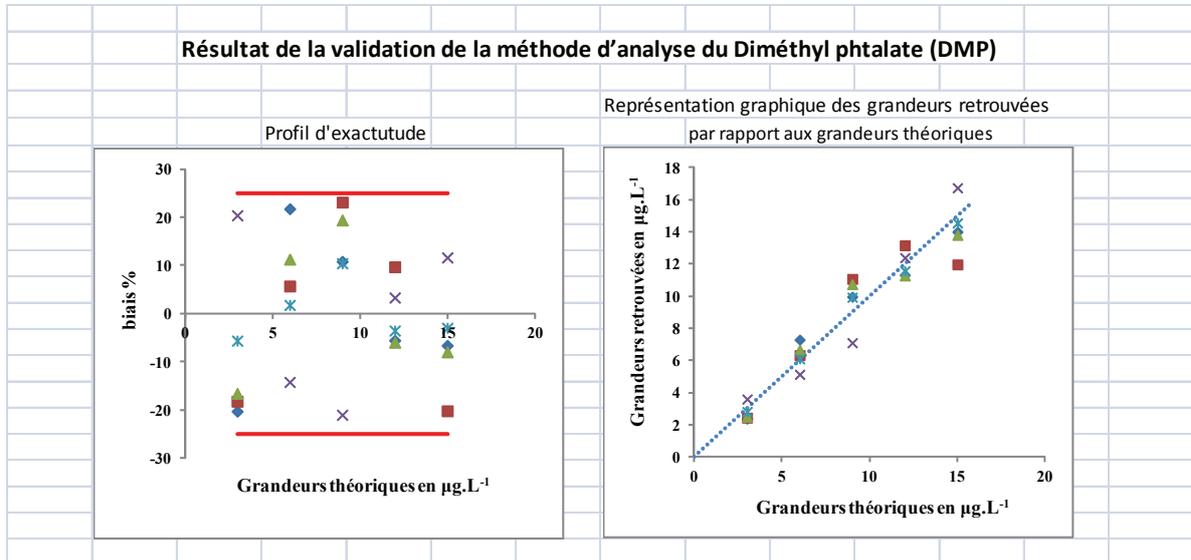
Graphe des fonctions de désirabilité individuelle



Courbes de désirabilité globale (D) en 2 et 3 dimensions

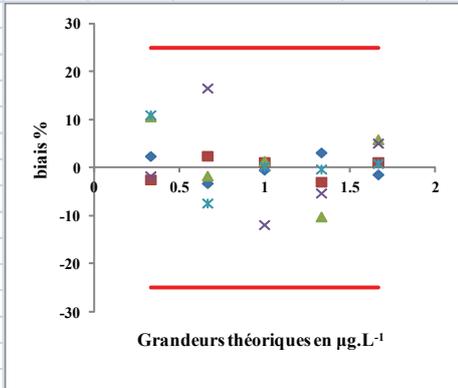


Annexe 12 : Résultats de la validation de la méthode d'analyse du DMP, du DEP, du DIBP, du DBP, et du BBP

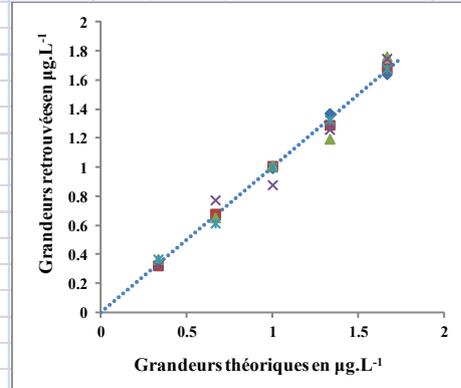


Résultat de la validation de la méthode d'analyse du Diisobutyl phtalate (DIBP)

Profil d'exactitude

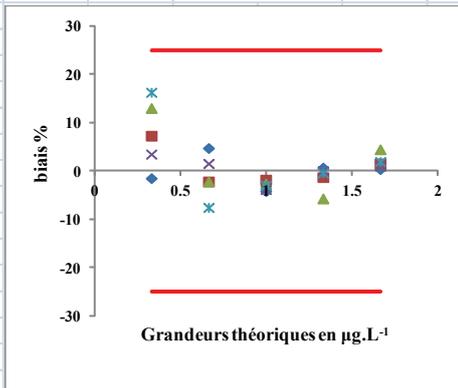


Représentation graphique des grandeurs retrouvées par rapport aux grandeurs théoriques

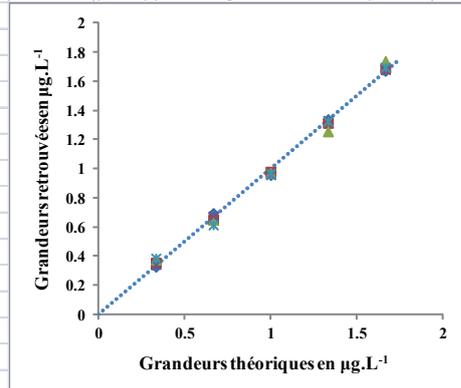


Résultat de la validation de la méthode d'analyse du Dibutyl phtalate (DBP)

Profil d'exactitude

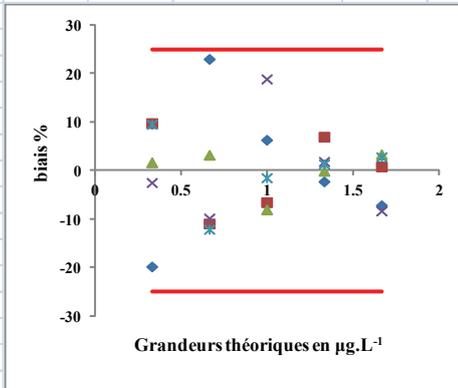


Représentation graphique des grandeurs retrouvées par rapport aux grandeurs théoriques

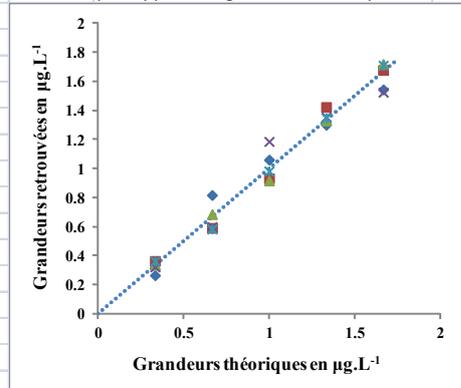


Résultat de la validation de la méthode d'analyse du Benzylbutyl phtalate (BBP)

Profil d'exactitude



Représentation graphique des grandeurs retrouvées par rapport aux grandeurs théoriques



Annexe 13 : Résultats de l'analyse des phtalates dans 65 échantillons d'eau minérale embouteillée avec les conditions d'expositions

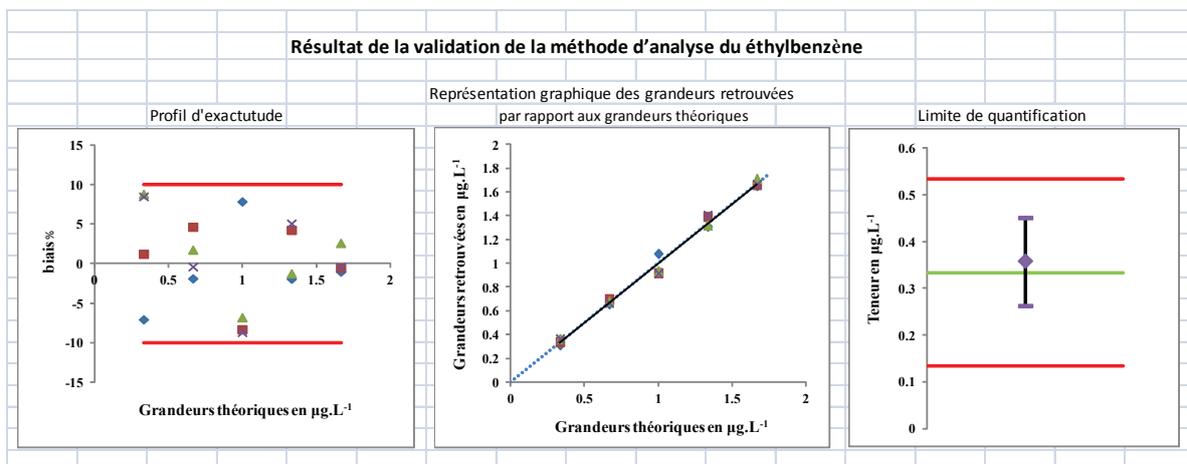
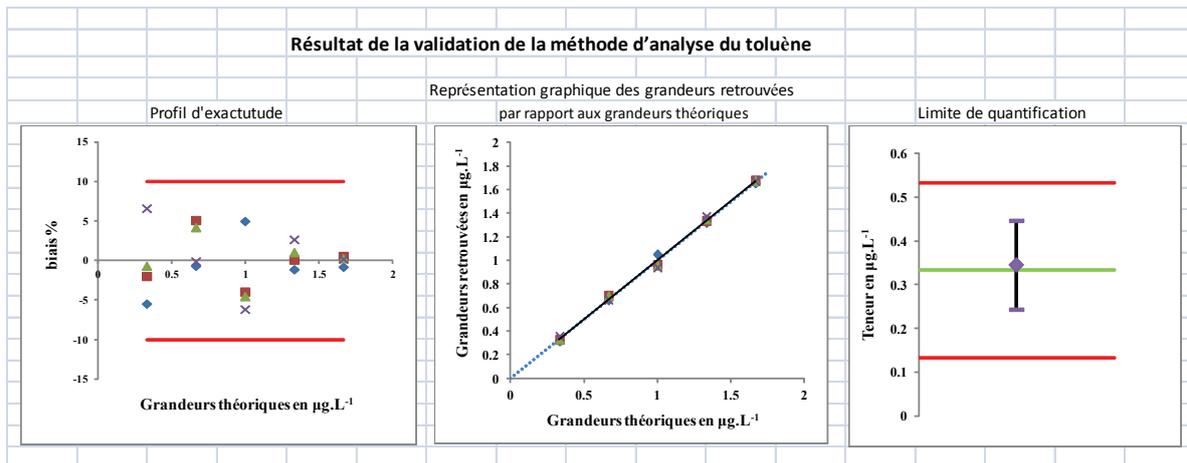
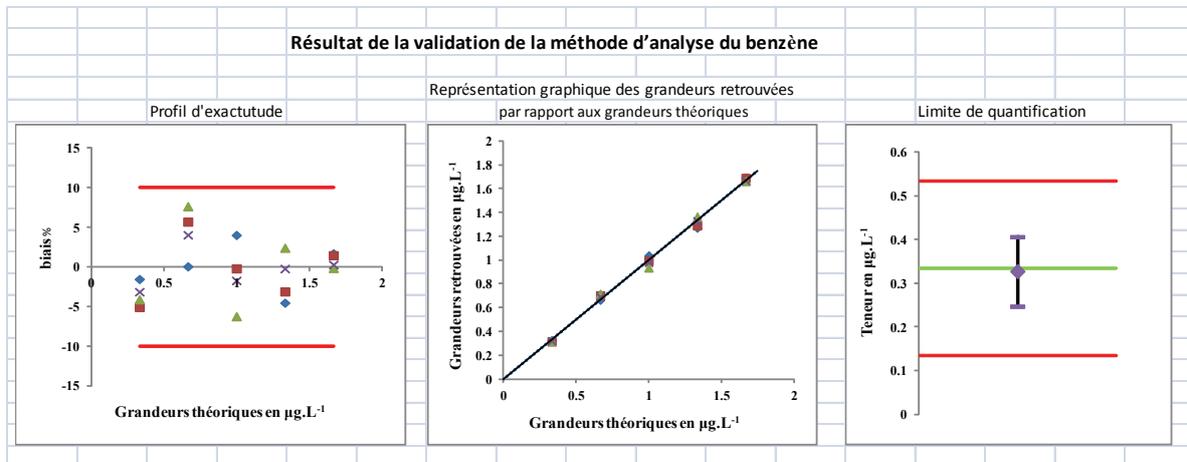
Source	Conditions d'exposition	Taille	Date de production	Date d'analyse	date d'expiration	DMP (µg.L ⁻¹)	DEP (µg.L ⁻¹)	DIBP (µg.L ⁻¹)	DBP (µg.L ⁻¹)	BBP (µg.L ⁻¹)	DEHA (µg.L ⁻¹)	DEHP (µg.L ⁻¹)	DOP (µg.L ⁻¹)
1A.p	20 J à 4°C	0,5L	26/12/2011	2/10/2012	26/12/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1A.p	20 J à 40°C	0,5L	26/12/2011	2/10/2012	26/12/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1B.p	Cave (5mois)	0,5L	4/11/2011	12/10/2012	4/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1B.p	Soleil (5mois)	0,5L	4/11/2011	12/10/2012	4/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
1C.g	T.A.	6L	9/2/2012	19/10/2012	9/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2A.p	10 J à 4°C	0,5L	4/10/2011	1/10/2012	4/10/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2A.p	10 J à 40°C	0,5L	4/10/2011	2/10/2012	4/10/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2B.m	T.A.	1,5L	18/11/2011	10/10/2012	18/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
2C.g	T.A.	10L	7/2/2012	24/10/2012	7/2/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3A.p	10 J à 4°C	0,5L	5/1/2012	8/10/2012	4/1/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3A.p	10 J à 40°C	0,5L	5/1/2012	8/10/2012	4/1/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3B.m	Cave (5mois)	2L	21/05/2012	18/10/2012	21/05/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3B.m	Soleil (5mois)	2L	21/05/2012	18/10/2012	21/05/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
3C.m	T.A.	2L	30/01/2012	25/09/2012	29/01/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
4A.p	20 J à 4°C	0,5L	31/01/2012	5/10/2012	31/01/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
4A.p	20 J à 40°C	0,5L	31/01/2012	5/10/2012	31/01/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
4B.p	Cave (5mois)	0,5L	1/6/2012	16/10/2012	1/6/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
4B.p	Soleil (5mois)	0,5L	1/6/2012	16/10/2012	1/6/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
4C.m	T.A.	2L	23/1/2012	11/10/2012	23/1/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
4D.g	T.A.	5L	29/12/2011	25/10/2012	29/12/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
5A.p	10 J à 4°C	0,5L	7/1/2012	3/10/2012	7/1/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
5A.p	10 J à 40°C	0,5L	7/1/2012	3/10/2012	7/1/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
5B.p	Cave (5mois)	0,5L	25/5/2012	15/10/2012	25/5/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
5B.p	Soleil (5mois)	0,5L	25/5/2012	15/10/2012	25/5/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
5C.m	T.A.	2L	7/1/2012	15/10/2012	7/1/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
5D.g	T.A.	6L	1/2/2012	26/10/2012	1/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
6A.p	20 J à 4°C	0,5L	23/12/2011	3/10/2012	22/6/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
6A.p	20 J à 40°C	0,5L	23/12/2011	4/10/2012	22/6/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
6B.m	Cave (5mois)	1,5L	—	24/10/2012	—	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
6B.m	Soleil (5mois)	1,5L	—	24/10/2012	—	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
6C.m	T.A.	1,5L	24/1/2012	12/10/2012	23/7/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7A.p	20 J à 4°C	0,5L	8/2/2012	4/10/2012	8/2/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7A.p	20 J à 40°C	0,5L	8/2/2012	4/10/2012	8/2/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7B.p	Cave (5mois)	0,5L	6/1/2012	25/10/2012	6/1/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7B.p	Soleil (5mois)	0,5L	6/1/2012	25/10/2012	6/1/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7C.m	Cave (5mois)	1,5L	5/1/2012	19/10/2012	5/1/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7C.m	Soleil (5mois)	1,5L	5/1/2012	19/10/2012	5/1/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
7D.m	T.A.	1,5L	8/4/2011	9/10/2012	8/4/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
8A.p	20 J à 4°C	0,5L	6/1/2012	28/09/2012	7/7/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
8A.p	20 J à 40°C	0,5L	6/1/2012	28/09/2012	7/7/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
9A.m	Cave (5mois)	1,5L	7/11/2011	17/10/2012	7/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
9A.m	Soleil (5mois)	1,5L	7/11/2011	17/10/2012	7/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
10A.m	T.A.	2L	11/11/2011	16/10/2012	11/11/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
11A.m	10 J à 4°C	1L	—	10/10/2012	1/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
11A.m	10 J à 40°C	1L	—	10/10/2012	1/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
11A.m	Cave (5mois)	1L	—	26/10/2012	1/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
11A.m	Soleil (5mois)	1L	—	26/10/2012	1/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
11B.m	T.A.	1,5L	—	17/10/2012	1/7/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
12A.p	10 J à 4°C	0,5L	20/11/2011	9/10/2012	20/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
12A.p	10 J à 40°C	0,5L	20/11/2011	9/10/2012	20/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
12B.p	Cave (5mois)	0,33L	8/11/2011	29/10/2012	8/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
12B.p	Soleil (5mois)	0,33L	8/11/2011	29/10/2012	8/11/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
12C.m	T.A.	1,5L	22/12/2011	1/10/2012	22/12/2012	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D

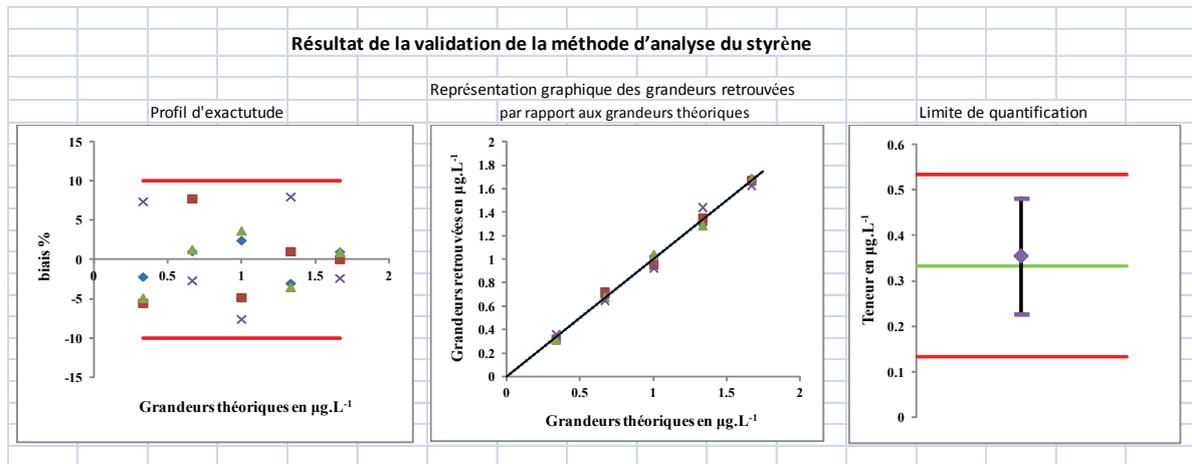
Numéro : Non commercial, Couleur : Lieu d'embouteillage, Lettre majuscule : Date de conditionnement, Lettre minuscule : Taille, T.A : Température ambiante, J : Jour, D : Détecté, N.D : Non détecté.

Résultats de l'analyse des phtalates dans 65 échantillons d'eau minérale embouteillée avec les conditions d'expositions (suite)

Source	Conditions d'exposition	Taille	Date de production	Date d'analyse	date d'expiration	DMP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DEP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DIBP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DBP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	BBP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DEHA ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DEHP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)	DOP ($\mu\text{g.L}^{-1}$)
13A.p	10 J à 4°C	0,5L	—	11/10/2012	31/5/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13A.p	10 J à 40°C	0,5L	—	11/10/2012	31/5/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13B.m	20 J à 4°C (verre)	0,75L	31/8/2011	25/09/2012	28/2/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13B.m	20 J à 40°C (verre)	0,75L	31/8/2011	25/09/2012	28/2/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13C.p	Cave (5mois)	0,5L	—	30/10/2012	10/10/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13C.p	Soleil (5mois)	0,5L	—	30/10/2012	10/10/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13D.m	Cave 5mois (verre)	0,75L	15/2/2012	30/10/2012	15/2/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13D.m	Soleil 5mois (verre)	0,75L	15/2/2012	31/10/2012	15/2/2014	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
13E.m	T.A.	1,5L	—	29/10/2012	29/6/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
14A.m	Cave (5mois)	1,5L	—	31/10/2012	1/8/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
14A.m	Soleil (5mois)	1,5L	—	31/10/2012	1/8/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
14B.m	T.A.	1,5L	—	1/10/2012	1/4/2013	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D	N.D
Numéro :	Nom commercial												
Couleur :	Lieu d'embouteillage												
Lettre majuscule :	Date de conditionnement												
Lettre minuscule :	Taille												
T.A. :	Température ambiante												
J :	Jour												

Annexe 14 : Résultats de la validation de la méthode d'analyse des BTES





Annexe 15 : Résultats de l'analyse des BTES dans 28 échantillons d'eau minérale embouteillée avec les conditions d'expositions

Source	Conditions d'exposition	Taille	Date de production	Date d'analyse	date d'expiration	Benzène (µg.L ⁻¹)	Toluène (µg.L ⁻¹)	Ethylbenzène (µg.L ⁻¹)	Styrène (µg.L ⁻¹)
1A.p	T.A.	0.5L	18/10/2010	18/4/2011	18/10/2011	N.D	N.D	N.D	N.D
2A.p	T.A.	0.5L	4/10/2010	18/4/2011	4/10/2012	N.D	N.D	N.D	N.D
3A.p	T.A.	0.5L	25/10/2010	18/4/2011	24/11/2011	N.D	N.D	N.D	N.D
4A.p	T.A.	0.5L	20/12/2010	18/4/2011	20/12/2011	N.D	N.D	N.D	N.D
5A.p	T.A.	0.5L	11/12/2010	18/4/2011	11/12/2011	D	D	N.D	N.D
6A.p	T.A.	0.5L	16/10/2010	18/4/2011	16/10/2011	N.D	N.D	N.D	N.D
7A.p	T.A.	0.5L	19/10/2010	18/4/2011	18/10/2011	N.D	N.D	N.D	N.D
7B.p	Soleil (5mois)	0.5L	9/7/2010	15/4/2011	8/7/2011	N.D	N.D	N.D	N.D
8A.p	T.A.	0.5L	19/10/2010	18/4/2011	19/10/2012	N.D	N.D	N.D	N.D
8B.p	T.A.	0.5L	23/9/2010	18/4/2011	23/9/2012	N.D	N.D	N.D	N.D
8C.p	Soleil (5mois)	0.5L	10/6/2010	15/4/2011	10/6/2012	N.D	N.D	N.D	N.D
9A.p	T.A.	0.5L	2/10/2010	18/4/2011	2/10/2011	N.D	N.D	N.D	N.D
9B.p	T.A.	0.5L	1/10/2010	15/4/2011	1/10/2012	D	N.D	N.D	N.D
9C.p	0 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	1 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	2 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	3 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	4 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	5 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	6 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	7 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	8 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	9 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
9C.p	10 J à 40°C	0.5L	5/3/2011	21/4/2011	5/3/2013	N.D	D	N.D	N.D
10A.p	T.A.	0.5L	15/12/2010	18/4/2011	14/6/2012	N.D	N.D	N.D	N.D
10B.p	T.A.	0.5L	23/11/2010	18/4/2011	23/5/2012	N.D	N.D	N.D	N.D
10C.p	T.A.	0.5L	15/9/2010	18/4/2011	4/3/2012	N.D	N.D	N.D	N.D
11A.p	Soleil (5mois)	0.5L	1/5/2010	15/4/2011	1/5/2012	N.D	N.D	N.D	N.D

Numéro :	Nom commercial	>	Limite maximale admise (LMA)
Couleur :	Lieu d'embouteillage	<	Limite maximale admise (LMA)
Lettre majuscule :	Date de conditionnement		Detecté (D)
Lettre minuscule :	Taille		Non detecté (N.D)
T.A. :	Température ambiante		
J :	Jour		

