

ARSENIC

GENERALITES

Formule chimique : As

Anglais : arsenic

L'arsenic est présent dans la nature, en particulier dans les roches, celles-ci renfermant plus de 99% de l'arsenic présent dans la croûte terrestre sous forme de minerais. La bioaccumulation de l'arsenic varie en fonction des niveaux trophiques : elle est particulièrement importante chez les organismes marins. De par sa nature, il est persistant dans l'environnement. Les composés de l'arsenic sont généralement classés R23/25 et N, R50/53 et font l'objet d'une classification harmonisée européenne (Commission Européenne, 2008).

Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) :

- $As_{\text{inorganique}}$ groupe 1 = carcinogène
- DMA et MMA : groupe 2B = potentiellement carcinogène

Plus de 100 espèces à base d'As identifiées dans le milieu marin (Francesconi, 2010).

- 50 solubles, 69 As-lipides identifiées par Francesconi (2010). DMA, MMA
- 1^{ère} spéciation des arséno-sucre chez les microalgues par Lunde (1973)
- En 1981 par Edmonds et Francesconi chez les macroalgues

Teneurs chez les macroalgues :

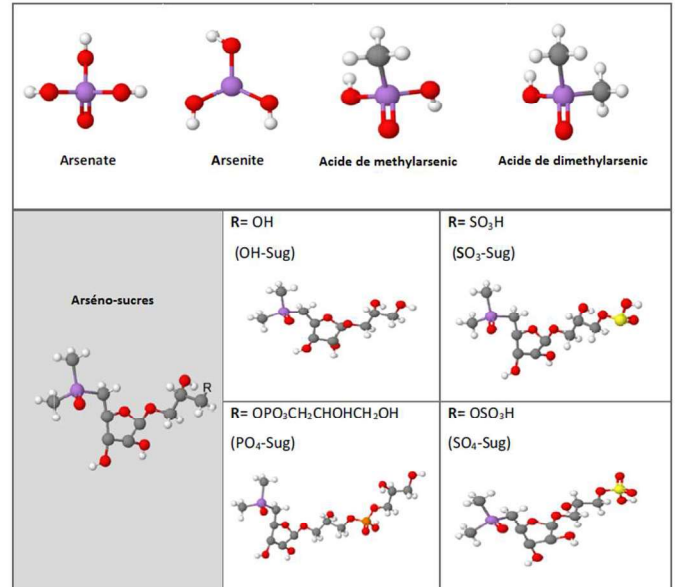
Brunes < Rouges < Vertes pour As_{total} , $As_{\text{inorganique}}$, fraction $As_{\text{inorganique}}/As_{\text{total}}$ (Ma et al., 2018).

METHODES ANALYTIQUES

Formes observées dans les macroalgues :

- Inorganiques :
 - Arsenite As(III) AsO_3^{3-}
 - Arséniate As(V) AsO_4^{3-}

- Organiques :
 - Acide méthylarsonique (MMA)
 - Acide diméthylarsinique (DMA)
 - Arséno-Bétaïne
 - Arséno-Choline
 - Arséno-sucre
 - Arséno-lipides



© Reis & Duarte (2018) : Principaux composés d'arsenic organique (obtenus sur molview.org/),

- Teneurs plus importantes chez les algues brunes de la famille des Laminariaceae (*Laminaria digitata*) et des Sargassaceae (*Sargassum* spp.)
- Seuils réglementaires dans les algues alimentaires (et produits associés) mg/kg poids sec:

mg/kg poids sec	France	Australie et NZ	USA	Europe Additif alimentaire
$As_{\text{inorganique}}$	3,0	1,0	3,0	
As_{total}				3,0

>RECOMMANDATIONS PRE-ANALYTIQUES

- Récolte des algues :

- Précautions, séchage, etc...

- Echantillons de terrain, commerciaux alimentaires (frais ou sec)
- Cuisson
- Séchage à l'étuve, lyophilisation
- Broyage : poudre

- Extraction :

- Extraction aqueuse pour As_{inorganique}
- Digestion acide (sous pression ou non, assistée ou non par micro-onde) ; HNO₃ + H₂O₂ ou HNO₃ + eau
- Digestion *in vitro* : solutions gastrique (pepsine) et intestinale (pancréatine, sels biliaires), 37°C, pH ajusté avec HCl
- 2 extractions assistées par ultrasons : 1) HCl et 2) HCl + HNO₃ + H₂O₂.

> METHODES NORMEES DE DOSAGE

- International :

AOAC International SMPR 2015.006 : Standard Method Performance Requirements (SMPRs) for Quantitation of Arsenic Species in Selected Foods and Beverages (ICP-MS)

Europe (NF en France, AFNOR) :

Arsenic total :

- **EN 14332:2004** : Produits alimentaires - Dosage des éléments trace - détermination de l'arsenic dans les aliments d'origine marine par spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GFAAS) après digestion par micro-ondes
- **EN 14627:2005** : Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic total et du sélénium par spectrométrie par absorption atomique par génération d'hydrures (HGAAS) après digestion sous pression
- **EN 14546:2005** : Produits alimentaires - Détermination des éléments traces - Détermination de l'arsenic total par spectrométrie d'absorption atomique par génération d'hydrures (HGAAS) après calcination par voie sèche
- **EN 15763:2009** : Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression.

Arsenic inorganique :

- **EN 15517:2008** : Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic inorganique dans les algues marines par spectrométrie d'absorption atomique par génération d'hydrures (HGAAS) après extraction acide.
- **EN 16802:2016** : Produits alimentaires - Détermination des éléments et de leurs espèces chimiques - Détermination de la teneur en arsenic inorganique dans les produits alimentaires d'origines marine et végétale, par HPLC avec échange d'anions et spectrométrie de masse à plasma induit par haute fréquence (ICP-MS).

Méthodes analytiques recensées pour l'As_{total} :

- **ICP-MS** : Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry
- **ICP-AES** : ICP- Atomic Emission Spectrometry
- **ICP-OES** : ICP- Optical Emission Spectrometry
- **AAS** : Atomic absorption spectrometry
- **HGAAS** : Hybride Generation - AAS
- **NAA** : Neutron Activation Analysis
- **PAA** : Photon Activation Analysis
- **PIXE** : Particle-induced X-ray Emission (proton microprobe)
- **TXRF** : Total Reflection X-ray Fluorescence

Matériaux de référence standards ou certifiés :

- Développement récent d'un SRM 3232 Kelp Powder (*Thallus laminariae*) par Yu *et al.*, (2018) : As-sucre, As-lipides, As_{inorganique}, As_{total}
- CRM 7405-a (*Hizikia fusiformis*): As_{total}, As_{inorganique} (As V)
- NIES CRM 09 Sargasso (*Sargassum fulvellum*): 4 types d'As-sucre, As_{total}, As_{inorganique}
- IAEA 140 (*Fucus sp.*): As_{total}
- CRM BCR 279 (*Ulva lactuca*): As_{total}
- ERM-CD200 (*Fucus vesiculosus*): As_{total}
- Extrait de *Fucus sp.* (Madsen *et al.*, 2000) : As-sucre (non-certifié)

- BCR-211 (riz) : As_{total} , $As_{inorganique}$
- DORM-2 et DORM-4 (roussette *Squalus acanthias*) : As_{total}

Effet du trempage/cuisson des algues alimentaires (Hanaoka *et al.*, 2001) :

Espèce	As_{total} après cuisson ($\mu\text{g/g MS}$)	As biodisponible ($\mu\text{g/g MS}$)	Biodisponibilité (%)
<i>Undaria pinnatifida</i>	$26,4 \pm 0,838$	$4,82 \pm 0,30$	$18,3 \pm 1,3$
<i>Laminaria ochroleuca</i>	$27,2 \pm 0,145$	$4,42 \pm 0,063$	$16,9 \pm 0,6$
<i>Porphyra umbilicalis</i>	$8,97 \pm 0,046$	$1,85 \pm 0,154$	$21,9 \pm 3,3$
<i>Ulva rigida</i>	$2,61 \pm 0,045$	$0,252 \pm 0,029$	$9,7 \pm 1,1$

- *Sargassum fusiforme* récoltée VS commercialisée (bouillie et séchée)
- Effet de la température de trempage (20 min), mais pas du volume d'eau de trempage
- Application des consignes de préparation sur l'emballage par García-Sartal *et al.* (2013)

Biodisponibilité

- As biodisponible après cuisson et digestion *in vitro* (García-Sartal *et al.*, 2012)

Bioaccessibilité

Effet du type de cuisson après digestion *in vitro* (Laparra *et al.*, 2003)

- *Porphyra* sp. grillée (200°C 5 min) : pas d'effet sur la teneur en As_{total} ni $As_{inorganique}$
- *Sargassum fusiforme* bouillie (100°C 20 min) : diminution significative de l' As_{total} et $As_{inorganique}$
- As_{total} et $As_{inorganique}$ résiduel après cuisson sont davantage bioaccessibles

Calcul de limites de détection (LOD) et/ou de quantification (LOQ) :

Référence	LOD	LOQ	Méthode
-----------	-----	-----	---------

Moreda-Piñeiro <i>et al.</i> (2007)	0,01 $\mu\text{g/g MS}$	0,05 $\mu\text{g/g MS}$	ICP-OES
van Netten <i>et al.</i> (2000)	66,3 ng/g MS		ICP-MS
Ródenas de la Rocha <i>et al.</i> (2009)	0,133 ng/g MS		ICP-MS
Llorente-Mirandes <i>et al.</i> (2010)	0,033 $\mu\text{g/g MS}$		ICP-MS
Almela <i>et al.</i> (2006)	0,025 $\mu\text{g/g MS}$		HGAAS
Khan <i>et al.</i> (2015)	0,028 ng/g MS	0,095 ng/g MS	ICP-MS

BIBLIOGRAPHIE

1. Almela, C. *et al.*, (2002). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**(4), 918-923.
2. Almela, C. *et al.*, (2006). *Food and Chemical Toxicology*, **44**(11), 1901-1908.
3. Besada, V. *et al.*, (2009) *Journal of Marine Systems*, **75**(1-2), 305-313.
4. Biancarosa, I *et al.*, (2018). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **98**(5), 2035-2042.
5. Bralatei, E. *et al.*, (2017). *Microchimica Acta*, **184**(6), 1701-1709.
6. Braman, R. S. & Foreback, C. C. (1973). *Science*, **182**(4118), 1247-1249.
7. Camurati, J. R. & Salomone, V. N. (2020). Arsenic in edible macroalgae: An integrated approach. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part B*, **23**(1), 1-12.
8. Choi, H. *et al.*, (2011) *Food Science and Biotechnology*, **20**(1), 39-44.
9. Commission Européenne (2008). Règlement (CE) n°1272/2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et à l'emballage des substances et des mélanges. *Journal Officiel de l'Union Européenne*.
10. Cui, S. *et al.*, (2013) *Bulletin of the Korean Chemical Society*, **34**(11), 3206-3210.
11. Domínguez-González, R. *et al.*, (2004). *Talanta*, **66**(4), 937-942.

12. Edmonds, J. S. & Francesconi, K. A. (1981). *Nature*, **289**(5798), 602-604.
13. Ender, E. *et al.*, (2019) *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **34**(11), 2295-2302.
14. Farias, D. R. *et al.*, (2018) *Marine Pollution Bulletin*, **128**, 175-184.
15. Francesconi, K. A. (2010) *Pure and Applied Chemistry*, **82**(2), 373-381.
16. García-Salgado, S. *et al.*, (2008). *Talanta*, **75**(4), 897-903.
17. García-Salgado *et al.*, (2012) *Environmental Chemistry*, **9**(1), 63.
18. García Sartal, C. *et al.*, (2012). *Microchemical Journal*, **105**, 65-71.
19. García-Sartal, C. *et al.*, (2013) *Microchemical Journal*, **108**, 92-99.
20. Glabonjat, R. A. *et al.*, (2014). *Analytical Chemistry*, **86**(20), 10282-10287.
21. Hanaoka, K. *et al.*, (2001) *Applied Organometallic Chemistry*, **15**(6), 561-565.
22. Khan, N. *et al.*, (2015) *Food Chemistry*, **169**, 464-470.
23. Krumhansl, K. A. *et al.*, (2011) *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, **407**(1), 12-18.
24. Laird, B. D. & Chan, H. M. (2013) *Food and Chemical Toxicology*, **58**, 381-387.
25. Laparra, J. M. *et al.*, (2003) *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**(20), 6080-6085.
26. Llorente-Mirandes, T. *et al.*, (2010) *Chemosphere*, **81**(7), 867-875.
27. Lunde, G. (1973). *Acta Chemica Scandinavia*, **27**(5), 1586-1594.
28. Ma, Z. *et al.*, (2018) *Aquaculture*, **497**, 49-55.
29. Mac Monagail, M. *et al.*, (2018) *Environment International* **118**: 314-324.
30. Maulvault, A. L. *et al.*, (2015) *Environmental Research*, **143**, 72-81.
31. Miedico, O. *et al.*, (2017) *Journal of Food Composition and Analysis*, **64**, 188-197.
32. Moreda-Piñeiro, J. *et al.*, (2007) *Analytica Chimica Acta*, **598**(1), 95-102.
33. Morin, P. *et al.*, (1992). *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **342**(4-5), 357-362.
34. Narukawa, T. *et al.*, (2012) *Analytical Sciences*, **28**(8), 773-779.
35. Niegel, C. *et al.*, (2012) *The Analyst*, **137**(8), 1956.
36. Nielsen, M. M. *et al.*, (2016) *Algal Research*, **13**, 235-245.
37. Nischwitz, V. & Pergantis, S. A. (2005) *The Analyst*, **130**(10), 1348.
38. Ownsworth, E *et al.*, (2019) *Science of The Total Environment*, **685**, 259-272.
39. Pell, A *et al.*, (2013) *Chemosphere*, **93**(9), 2187-2194.
40. Raab, A. *et al.*, (2013) *Analytical Chemistry*, **85**(5), 2817-2824.
41. Reis, V. A. T. & Duarte, A. C. (2018). Analytical methodologies for arsenic speciation in macroalgae : A critical review. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **102**, 170-184.
42. Ródenas de la Rocha, S. *et al.*, (2009) *Journal of Food Composition and Analysis*, **22**(4), 330-336.
43. Roleda, M. Y. *et al.*, (2019) *Food Control*, **95**, 121-134.
44. Ronan, J. M. *et al.*, (2017) *Chemosphere*, **186**, 17-23.
45. Salomone, V. N. *et al.*, (2017) *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **131**, 74-78.
46. Sanders, J. G. & Windom, H. L. (1980) *Estuarine and Coastal Marine Science*, **10**(5), 555-567.
47. Shibata, Y. *et al.*, (1987) *Agricultural and biological chemistry*, **51**(2), 391-398.
48. Šlejkovec, Z. *et al.*, (2006) *Chemosphere*, **63**(7), 1098-1105.
49. Squadrone, S. *et al.*, (2018a) *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(10), 9708-9721.
50. Squadrone, S *et al.*, (2018b) *Marine Pollution Bulletin*, **133**, 88-95.
51. van Netten, C. (2000) *The Science of The Total Environment*, **255**(1-3), 169-175.
52. Verhaeghe, E. F. *et al.*, (2008) *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **13**(2), 257-269.

53. Yu, L. L. *et al.*, (2018) *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **410**(4), 1265-1278.
54. Zhao, Y.-F. *et al.*, (2014) *International Journal of Food Science*, **2014**.

PLOMB

GENERALITES

Formule chimique : Pb

Anglais : Lead

- Métal lourd pouvant s'avérer toxique en cas de forte exposition
- Selon l'IARC (CIRC, 2020) : Pb et composés classés dans les groupes 2B (possiblement cancérigène) et 2A (probablement cancérigène)
- Recommandations et limites sanitaires (doses journalières) pour adultes :
 - Dose hebdomadaire tolérable pour un adulte selon l'OMS : 25 µg/kg masse corporelle
- Seuils instaurés pour les macroalgues alimentaires (humain) :
Seule la France a instauré une limite précise concernant les macroalgues alimentaires : 0,5 mg/kg poids sec

METHODES ANALYTIQUES

>RECOMMANDATIONS PRE-ANALYTIQUES

- Récolte des algues :

Précautions, séchage, etc...

- Echantillon de terrain, commerciaux alimentaires (frais ou sec)
- Cuisson
- Séchage à l'étuve, lyophilisation
- Broyage : **poudre**

- Extraction :

- Extraction aqueuse pour l'inorganique
- Digestion acide (sous pression ou non, assistée ou non par micro-onde) ; HNO₃ + H₂O₂ ou HNO₃ + eau
- Digestion *in vitro* : solutions gastrique (pepsine) et intestinale (pancreatine, sels biliaires), 37°C, pH ajusté avec HCl
- 2 extractions assistées par ultrasons : 1) HCl et 2) HCl + HNO₃ + H₂O₂

> METHODES NORMEES DE DOSAGE

International :

AOAC Official Method 2015.01 : Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS)

Europe (NF en France, AFNOR) :

- **EN 14083:2003** : Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage du plomb, du cadmium, du chrome et molybdène par spectrométrie d'absorption atomique en four graphite (GFAAS) après digestion sous pression
- **EN 14084:2003** : Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage du plomb, du cadmium, du zinc, du cuivre et du fer par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) après digestion par micro-ondes
- **EN 15763:2009** : Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression

Méthodes analytiques recensées :

- **ICP-MS** : Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry
 - **ICP-OES** : ICP - Optical Emission Spectrometry
 - **ICP-AES** : ICP - Atomic Emission Spectrometry
 - **AAS** : Atomic Absorption Spectrometry
 - **GFAAS** : Graphite Furnace – AAS
- Pas véritablement existence de méthode de spéciation des espèces chimiques contenant Pb.

Méthodes plus anecdotiques

- Total X-Ray Fluorescence (TXRF) par Salomone *et al.* (2017) pour détecter et quantifier le plomb chez *Macrocystis pyrifera*
- Validation sur échantillon de référence

Matériaux de référence standards ou certifiés

- GBW08521 *Porphyra*
- IAEA-140 *Fucus* sp.
- TORT-2 hépatopancréas de homard
- NMIJ CRM 7405a *Hijiki*
- BCR-279 *Ulva lactuca*
- BCR 060 (plante aquatique *Lagarosiphon major*)
- Développement MRS 3232 Kelp Powder (*Thallus laminariae*) par Yu *et al.* (2018)

Calcul de limites de détection (LOD) et/ou de quantification (LOQ) :

Référence	LOD	LOQ	Méthode
Almela <i>et al.</i> , 2006	0,05 µg/g MS		GFAAS
Morrison <i>et al.</i> , 2008	5 µg/L	0,2 µg/g MS	GFAAS
Besada <i>et al.</i> , 2009	0,008 µg/g MS		AAS
Khan <i>et al.</i> , 2015	0,013 ng/g MS	0,042 ng/g MS	ICP-MS
Maulvault <i>et al.</i> , 2015	0,02 µg/g MS		F-AAS
Chen <i>et al.</i> , 2018	0,010 µg/g MS		ICP-OES
Li <i>et al.</i> , 2018		0,001 ng/g MS	ICP-MS
Domínguez-González <i>et al.</i> , 2004	0,07 µg/g MS	0,25 µg/g MS	ICP-OES

Exemples d'applications des méthodes

Bioaccessibilité : Intawongse *et al.* (2018) sur *Caulerpa racemosa* var. *corynephora*

- Digestion *in vitro* : 22,3–32,0%

BIBLIOGRAPHIE

- Almela, C. *et al.*, (2002) *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**(4), 918-923.
- Almela, C. *et al.*, (2006) *Food and Chemical Toxicology*, **44**(11), 1901-1908.
- Besada, V. *et al.*, (2009) *Journal of Marine Systems*, **75**(1-2), 305-313.
- Biancarosa, I. *et al.*, (2018) *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **98**(5), 2035-2042.
- Cabrita, A.R.J. *et al.*, (2016) *Journal of Applied Phycology*, **28**(5), 3135-3150.
- Chen, Q. *et al.*, (2018) *Scientific Reports*, **8**(1), 3578.
- Dawczynski, *et al.*, (2007) *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**(25), 10470-10475.
- Domínguez-González, R. *et al.*, (2004). *Talanta*, **66**(4), 937-942.
- Farias, D. R. *et al.*, (2018) *Marine Pollution Bulletin*, **128**, 175-184.
- Hwang, Y. O. *et al.*, (2010) *Food Additives and Contaminants: Part B*, **3**(1), 7-13.
- Intawongse, M., Kongchouy, N., & Dean, J. R. (2018) *Instrumentation Science & Technology*, **46**(6), 628-644.
- Julshamn, K *et al.*, (2007) *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, **90**(3), 844-856.
- Khan, N *et al.*, (2015). *Food Chemistry*, **169**, 464-470.
- Laird, B. D., & Chan, H. M. (2013) *Food and Chemical Toxicology*, **58**, 381-387.
- Li, J.-Y. *et al.*, (2018). *Chemosphere*, **210**, 1021-1028.
- Lignell, Å., *et al.*, (1982). *Zeitschrift Für Pflanzenphysiologie*, **105**(2), 103-109.
- Maulvault, A. L. *et al.*, (2015). *Environmental Research*, **143**, 72-81.
- Miedico, O. *et al.*, (2017). *Journal of Food Composition and Analysis*, **64**, 188-197.
- Moreda-Piñeiro, J. *et al.*, (2007). *Analytica Chimica Acta*, **598**(1), 95-102.
- Morrison, L. *et al.*, (2008). *Environmental Pollution*, **152**(2), 293-303.
- Muse, J. O. *et al.*, (1995) *Environmental Pollution*, **87**(2), 249-253.
- Nguyen, P. T. *et al.*, (2018) *Journal of Fisheries and Environment*, **42**(3), 13-25.
- Nielsen, M. M. *et al.*, (2016). *Algal Research*, **13**, 235-245.
- Paz, S. *et al.*, (2018). *Journal of Food Protection*, **81**(7), 1165-1170.
- Paz, S. *et al.*, (2019) *Chemosphere*, **218**, 879-884.
- Pérez, A. A. *et al.*, (2007). *Science of The Total Environment*, **376**(1-3), 51-59.
- Ródenas de la Rocha, S. *et al.*, (2009) *Journal of Food Composition and Analysis*, **22**(4), 330-336.

28. Roleda, M. Y. *et al.*, (2019). *Food Control*, **95**, 121-134.
29. Rubio, C. *et al.*, (2017) *Chemosphere*, **173**, 572-579.
30. Salomone, V. N. *et al.*, (2017). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **131**, 74-78.
31. Shimshock, N. *et al.*, (1992) *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **22**(3).
32. Smith, J. *et al.*, (2010) *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, **38**(1), 19-28.
33. Squadrone, S. *et al.*, (2018a). *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(10), 9708-9721.
34. Squadrone, S. *et al.*, (2018b) *Marine Pollution Bulletin*, 133, 88-95.
35. Topcuoğlu, S. *et al.*, (2001). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 67(2), 0288-0294.
36. Torres-Escribano, S. *et al.*, (2011) *Science of The Total Environment*, 409(3), 604-611.
37. van Netten, C. *et al.*, (2000) *The Science of The Total Environment*, 255(1-3), 169-175.
38. Yong, Y. S. *et al.*, (2015). *Journal of Applied Phycology*, 27(3), 1271-1275.
39. Zhao, Y. (2012). *Chemical Speciation & Bioavailability*, 24(3), 197-203.
40. Zhao, Y. *et al.*, (2015) *Food Chemistry*, 168, 48-54.

CADMIUM

GENERALITES

Formule chimique : Cd

Anglais : cadmium

- Métal lourd pouvant s'avérer toxique en cas de forte exposition
- Selon l'IARC (CIRC, 2020) : Cd dans le groupe 1 (cancérogène), effets toxiques sur les reins, le squelette et l'appareil respiratoire (cancer)
- H350 - Peut provoquer le cancer
- H341 - Susceptible d'induire des anomalies génétiques
- H361fd - Susceptible de nuire à la fertilité. Susceptible de nuire au fœtus
- H330 - Mortel par inhalation
- H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée
- H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme
- Les conseils de prudence sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008. Dose hebdomadaire tolérable pour un adulte selon l'OMS : 7 µg/kg masse corporelle
- Seuils instaurés pour les macroalgues alimentaires (humain) : seule la France a instauré une limite précise concernant les macroalgues alimentaires pour le Cd à 0,5 mg/kg de poids sec

mg/kg poids sec	Europe	France	Europe Additif alimentaire
Cd	3,0*	0,5	1,0 [§] 2,0 ^{&}

* Compléments alimentaires composés exclusivement ou principalement d'algues marines séchées, de produits issus d'algues marines, ou de mollusques bivalves séchés
[§] additif à base d'algues: acide alginique, agar agar
[&] additif à base d'algues: carraghénane, algue *Eucheuma* transformée

- Taux importants de Cd dans les algues rouges (Besada *et al.*, 2009 ; Pérez *et al.*, 2007 ; Ryan *et al.*, 2012 ; Topcuoğlu *et al.*, 2001) à l'exception de quelques algues brunes (*Sargassum fusiforme*, *Eisenia bicyclis*...)

METHODES ANALYTIQUES

> RECOMMANDATIONS PRE-ANALYTIQUES

Récolte des algues,

Précautions, séchage, etc...

- Échantillon de terrain, commerciaux alimentaires (frais ou sec)
- Cuisson
- Séchage à l'étuve, lyophilisation
- Broyage : poudre

Extraction

- Extraction aqueuse pour l'inorganique
- Digestion acide (sous pression ou non, assistée ou non par micro-onde) ; HNO₃ + H₂O₂ ou HNO₃ + eau
- Digestion *in vitro* : solutions gastrique (pepsine) et intestinale (pancreatine, sels biliaires), 37°C, pH ajusté avec HCl
- 2 extractions assistées par ultrasons : 1) HCl et 2) HCl + HNO₃ + H₂O₂

> METHODES NORMEES DE DOSAGE

International :

AOAC Official Method 2015.01 : Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS)

Europe (NF en France, AFNOR) :

- **EN 14083:2003 :** Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage du plomb, du cadmium, du chrome et molybdène
- **EN 14084:2003 :** Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage du plomb, du cadmium, du zinc, du cuivre et du fer par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) après digestion par micro-ondes

- **EN 15763:2009** : Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression.

Chen <i>et al.</i> , 2018	0,009 mg/kg MS		ICP-OES
Li <i>et al.</i> , 2018		0,08 µg/g MS	ICP-MS

Méthodes analytiques recensées :

- **ICP-MS** : Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry
- **ICP-OES** : ICP - Optical Emission Spectrometry
- **ICP-AES** : ICP - Atomic Emission Spectrometry
- **AAS** : Atomic Absorption Spectrometry
- **GFAAS** : Graphite Furnace – AAS

Pas véritablement existence de méthode de spéciation des espèces chimiques contenant Cd

Matériaux de référence standards ou certifiés :

- IAEA-140 *Fucus* sp.
- TORT-2 hépatopancréas de homard
- NMIJ CRM 7405a Hijiki
- BCR-279 *Ulva lactuca*
- BCR 060 (plante aquatique *Lagarosiphon major*)
- GBW08521 *Porphyra*
- Développement MRS 3232 Kelp Powder (*Thallus laminariae*) par Yu *et al.* (2018)

Calcul de limites de détection (LOD) et/ou de quantification (LOQ) :

Référence	LOD	LOQ	Méthode
Almela <i>et al.</i> , 2006	0,03 µg/g MS		GFAAS
Morrison <i>et al.</i> , 2008	0,5 µg/L	0,02 µg/g MS	GFAAS
Besada <i>et al.</i> , 2009	0,005 µg/g MS		AAS
Khan <i>et al.</i> , 2015	0,021 ng/gMS	0,070 ng/gMS	ICP-MS
Maulvault <i>et al.</i> , 2015	0,01 µg/g MS		F-AAS

BIBLIOGRAPHIE

1. Almela, C. *et al.*, (2002) *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50**(4), 918-923.
2. Almela, C. *et al.*, (2006) *Food and Chemical Toxicology*, **44**(11), 1901-1908.
3. Besada, V. *et al.*, (2009) *Journal of Marine Systems*, **75**(1-2), 305-313.
4. Biancarosa, I. *et al.*, (2018) *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **98**(5), 2035-2042.
5. Cabrita, A.R.J. *et al.*, (2016) *Journal of Applied Phycology*, **28**(5), 3135-3150.
6. Chen, Q. *et al.*, (2018) *Scientific Reports*, **8**(1), 3578.
7. Dawczynski, C. *et al.*, (2007) *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**(25), 10470-10475.
8. Domínguez-González, R., *et al.*, (2004). *Talanta*, **66**(4), 937-942.
9. Farias, D. R. *et al.*, (2018) *Marine Pollution Bulletin*, **128**, 175-184.
10. Hwang, Y. O. *et al.*, (2010) *Food Additives and Contaminants: Part B*, **3**(1), 7-13.
11. Intawongse, M. *et al.*, (2018) *Instrumentation Science & Technology*, **46**(6), 628-644.
12. Julshamn, K. *et al.*, (2007) *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, **90**(3), 844-856.
13. Khan, N. *et al.*, (2015). *Food Chemistry*, **169**, 464-470.
14. Laird, B. D. & Chan, H. M. (2013) *Food and Chemical Toxicology*, **58**, 381-387.
15. Li, J.-Y. *et al.*, (2018). *Chemosphere*, **210**, 1021-1028.
16. Lignell, Å. *et al.*, (1982). *Zeitschrift Für Pflanzenphysiologie*, **105**(2), 103-109.
17. Maulvault, A. L. *et al.*, (2015). *Environmental Research*, **143**, 72-81.

18. Miedico, O. *et al.*, (2017). *Journal of Food Composition and Analysis*, **64**, 188-197.
19. Moreda-Piñeiro, J. *et al.*, (2007). *Analytica Chimica Acta*, **598**(1), 95-102.
20. Morrison, L. *et al.*, (2008). *Environmental Pollution*, **152**(2), 293-303.
21. Muse, J. O. *et al.*, (1995) *Environmental Pollution*, **87**(2), 249-253.
22. Nguyen, P. T. *et al.*, (2018) *Journal of Fisheries and Environment*, **42**(3), 13-25.
23. Nielsen, M. M. *et al.*, (2016). *Algal Research*, **13**, 235-245.
24. Paz, S. *et al.*, (2018). *Journal of Food Protection*, **81**(7), 1165-1170.
25. Paz, S. *et al.*, (2019) *Chemosphere*, **218**, 879-884.
26. Pérez, A. A. *et al.*, (2007). *Science of The Total Environment*, **376**(1-3), 51-59.
27. Ródenas de la Rocha, S. *et al.*, (2009) *Journal of Food Composition and Analysis*, **22**(4), 330-336.
28. Roleda, M. Y. *et al.*, (2019). *Food Control*, **95**, 121-134.
29. Rubio, C. *et al.*, (2017) *Chemosphere*, **173**, 572-579.
30. Salomone, V. N. *et al.*, (2017). *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **131**, 74-78.
31. Shimshock, N. *et al.*, (1992) *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, **22**(3).
32. Smith, J. *et al.*, (2010) *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, **38**(1), 19-28.
33. Squadrone, S. *et al.*, (2018a). *Environmental Science and Pollution Research*, **25**(10), 9708-9721.
34. Squadrone, S. *et al.*, (2018b) *Marine Pollution Bulletin*, **133**, 88-95.
35. Topcuoğlu, S. *et al.*, (2001). *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **67**(2), 0288-0294.
36. Torres-Escribano, S. *et al.*, (2011) *Science of The Total Environment*, **409**(3), 604-611.
37. Van Netten, C. *et al.*, (2000) *The Science of The Total Environment*, **255**(1-3), 169-175.
38. Yong, Y. S. *et al.*, (2015). *Journal of Applied Phycology*, **27**(3), 1271-1275.
39. Zhao, Y. (2012). *Chemical Speciation & Bioavailability*, **24**(3), 197-203.
40. Zhao, Y. *et al.*, (2015) *Food Chemistry*, **168**, 48-54.

MERCURE

GENERALITES

Formule chimique : Hg

Anglais : mercury

- Élément toxique pour la santé humaine (OMS, 2017) :
 - Troubles cognitifs, digestifs, immunitaires, pulmonaires, rénaux, oculaires ou encore de la peau
 - Particulièrement nocif pour le développement du fœtus et les jeunes enfants
 - 1,5 à 17 enfants sur 1000 présentent des troubles cognitifs dans les populations dépendantes de la pêche pour leur subsistance
- Exposition principalement liées à l'inhalation de vapeurs et à la consommation de produits de la mer (poissons, coquillages)
 - 1932-1968 : 2000 cas de maladie de Minamata (Japon), provoquée suite aux déversements de rejets riches en méthylmercure (MeHg) d'une usine dans la baie du même nom, accumulé dans les poissons et coquillages très consommés (50 000 personnes touchées)
 - Cas de lésions cérébrales, paralysies, délires et paroles incohérentes
- H360D - Peut nuire au fœtus
- H330 - Mortel par inhalation
- H372 - Risque avéré d'effets graves pour les organes
- H410 - Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme

Nota : Les conseils de prudence sont sélectionnés selon les critères de l'annexe 1 du règlement CE n° 1272/2008.

- **Dans le milieu marin :**
 - Libre sous forme d'ions Hg²⁺

- Peut se méthyler en MeHg, forme la plus toxique (Clarkson & Magos, 2006)
- Doses hebdomadaires tolérables pour un adulte selon l'OMS
 - Hg : 5µg/kg masse corporelle
 - MeHg : 1,6µg/kg masse corporelle
- Seuils réglementaires dans les algues alimentaires (et produits associés) mg/kg poids sec : : seulement en France

mg/kg poids sec	France	Europe Additif alimentaire
Hg	0,1	1,0

Formes observées dans les macroalgues :

- Les algues contrairement aux animaux marins n'accumulent pas de formes organiques du mercure comme le MeHg mais des sels de mercure dans les baies polluées.

METHODES ANALYTIQUES

>RECOMMANDATIONS PRE-ANALYTIQUES

Récolte des algues :

Précautions, séchage, etc...

- Echantillon de terrain, commerciaux alimentaires (frais ou sec)
- Cuisson
- Séchage à l'étuve, lyophilisation
- Broyage : poudre

Extraction :

- **EN 13346:2000** : méthode pour l'extraction, avec l'eau régale (HCl 2-4 vol. + HNO₃ +1 vol. + eau)
- Digestion acide (sous pression ou non, assistée ou non par micro-onde) ; HNO₃ + H₂O₂ ou HNO₃ + eau
- Digestion *in vitro* : solutions gastrique (pepsine) et intestinale (pancréatine, sels biliaires), 37°C, pH ajusté avec HCl
- 2 extractions assistées par ultrasons : 1) HCl et 2) HCl + HNO₃ + H₂O₂

> METHODES NORMEES DE DOSAGE

International :

- **AOAC Official Method 2015.01** : Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS).

Europe (NF en France, AFNOR) :

- **EN 13806:2002** : Produits alimentaires - Dosage des éléments-traces - Dosage du mercure par spectrométrie d'absorption atomique par génération de vapeurs froides après digestion sous pression (CVAAS).
- **EN 15763:2009** : Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage de l'arsenic, du cadmium, du mercure et du plomb par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS) après digestion sous pression.
- **EN 16801:2016** : Produits alimentaires - Détermination des éléments et de leurs espèces chimiques - Détermination de la teneur en méthylmercure dans les produits alimentaires d'origine marine par dilution isotopique GC-ICP-MS.
- **EN 17266:2019** : Produits alimentaires - Dosage des éléments et de leurs espèces chimiques - Dosage du mercure organique dans les produits de la mer par analyse du mercure élémentaire - Produits alimentaires - Dosage des éléments et de leurs espèces chimiques - Dosage du mercure organique dans les fruits de mer par analyse du mercure élémentaire.
- **EN ISO 17852:2008** : Qualité de l'eau - Dosage du mercure - Méthode par spectrométrie de fluorescence atomique (FA).

Méthodes analytiques recensées

- Analyseur de mercure : (analyse sans préparation des échantillons)
- ICP-MS : Inductively-Coupled Plasma Mass Spectrometry
- ICP-OES : ICP- Optical Emission Spectrometry
- AAS : Atomic Absorption Spectrometry
- CVAAS : Cold Vapour – AAS
- CVAFS : CV- Atomic Fluorescence Spectrometry
- INAA : Instrumental Neutron Activation Analysis

Matériaux de référence standards ou certifiés :

- NIST 1577 BL foie de bovin
- IAEA-140 *Fucus* sp
- TORT-2 hépatopancréas de homard
- BCR-278R MT Tissu de moule
- BCR-279 *Ulva lactuca*
- Développement MRS 3232 **Kelp Powder** (*Thallus laminariae*) par Yu *et al.* (2018)

Calcul de limites de détection (LOD) et/ou de quantification (LOQ) :

Référence	LOD	LOQ	Méthode
Brombach <i>et al.</i> , 2015	0,43 ng/g MS	51 ng/g MS	CVAFS
Henriques <i>et al.</i> , 2015	1,6 ng/L	3 ng/L	CVAFS
Fernández-Fernández <i>et al.</i> , 2007	16 ng/gMS	53, /gMS	CVAAS
van Netten <i>et al.</i> , 2000	0,05 ng/g MS		ICP-MS
Laird & Chan 2013	4 ng/g MS		CVAFS
Chen <i>et al.</i> , 2018	0,005 µg/g MS		ICP-OES

Exemples d'applications des méthodes

Bioaccessibilité : après digestion *in-vitro*

- Concentrations d'Hg < LOD dans les échantillons d'algues (Maulvault *et al.*, 2015 ; Laird & Chan 2013 ; Alves *et al.*, 2018)
- Faibles valeurs mesurées dans d'autres études : Rappel seuils France et Europe : 0,1 µg/g MS

BIBLIOGRAPHIE

1. Almela, C. *et al.*, (2002). Journal of Agricultural and Food Chemistry, 50(4), 918-923.
2. Alves, R. N. *et al.*, (2018). Food Chemistry, 267, 15-27.
3. Besada, V. *et al.*, (2009). Journal of Marine Systems, 75(1-2), 305-313.

4. Biancarosa, I. *et al.*, (2018) *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 98(5), 2035-2042.
5. Brombach, C.-C. *et al.*, (2015). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 407(3), 973-981.
6. Cabrita, A. R. J. *et al.*, (2016). *Journal of Applied Phycology*, 28(5), 3135-3150.
7. Chen, Q. *et al.*, (2018). *Scientific Reports*, 8(1), 3578.
8. Clarkson, T. W. & Magos, L. (2006) *Critical Reviews in Toxicology*, 36(8), 609-662.
9. Dawczynski, C., *et al.*, (2007) *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(25), 10470-10475.
10. dos Santos Fogaça, F. H., *et al.*, (2016) In *Embrapa Meio-Norte-Resumo em anais de congresso (ALICE)*. Lisboa : Instituto Nacional de Saúde Doutor Ricardo Jorge.
11. Fernández-Fernández, M. A. *et al.*, (2007) *J. Anal. At. Spectrom.*, 22(5), 573-577.
12. Fernández-Martínez, R., *et al.*, (2015) *Journal of Food Composition and Analysis*, 38, 7-12.
13. Ferreira, J. G. (1991) *Aquatic Botany*, 39(3-4), 335-343.
14. Henriques, B. *et al.*, (2015) *Chemical Engineering Journal*, 281, 759-770.
15. Hwang, Y. O. *et al.*, (2010) *Food Additives and Contaminants: Part B*, 3(1), 7-13.
16. Julshamn, K. *et al.*, (2007). *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, 90(3), 844-856.
17. Khan, N. *et al.*, (2015). *Food Chemistry*, 169, 464-470.
18. Kim, J. K. *et al.*, (2019). *Algal Research*, 40, 101484.
19. Laird, B. D. & Chan, H. M. (2013). *Food and Chemical Toxicology*, 58, 381-387.
20. Maehre, H. K. *et al.*, (2014). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 94(15), 3281-3290.
21. Maulvault, A. L. *et al.*, (2015) *Environmental Research*, 143, 72-81.
22. Miedico, O. *et al.*, (2017) *Journal of Food Composition and Analysis*, 64, 188-197.
23. Monteiro, M. S. *et al.*, (2019) *EFSA Journal*, 17(S2), e170915.
24. Morrison, L. *et al.*, (2008) *Environment International* 118, 314-324
25. Paz, S. *et al.*, (2019) *Chemosphere*, 218, 879-884.
26. Roleda, M. Y. *et al.*, (2019) *Food Control*, 95, 121-134.
27. Serfor-Armah, Y. *et al.*, (2011) *Water, Air And Soil Pollution*, 127, 243-253.
28. Smith, J. *et al.*, (2010) *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, 38(1), 19-28.
29. Squadrone, S. *et al.*, (2018a). *Environmental Science and Pollution Research*, 25(10), 9708-9721.
30. Squadrone, S. *et al.*, (2018b) *Marine Pollution Bulletin*, 133, 88-95.
31. Struck, B. D. *et al.*, (1997) *The Science of the Total Environment*, 207(1), 29-42.
32. Torres-Escribano, S. *et al.*, (2011) *Science of The Total Environment*, 409(3), 604-611.
33. Van Netten, C. (2000). *The Science of The Total Environment*, 255(1-3), 169-175.

ETAIN

GENERALITES

Formule chimique : Sn

Anglais : Tin

- Les liaisons étain-produit organique sont les plus dangereuses ; ces combinaisons sont utilisées dans l'industrie de la peinture, du plastique et des pesticides. Le nombre d'applications ne cesse d'augmenter. Le triéthylétain est la substance la plus dangereuse. On peut absorber des composés à base d'étain par la nourriture, en respirant et par contact.
- Irritations des yeux et de la peau,
- maux de tête ou d'estomac, nausées, transpiration, dyspnée, etc.
- effets à long terme: dépressions, dommages au foie, dysfonctionnement du système immunitaire, altération des chromosomes, carence en globules rouges, dommages au cerveau.
- La forme toxique de l'étain est la forme organique qui peut rester dans l'environnement pendant de longues périodes. La concentration de ces composés ne cesse d'augmenter ; ces derniers peuvent se diffuser dans l'eau et sont toxiques pour les algues et le phytoplancton.
- Le tributylétain anciennement utilisés dans les peintures antisalissures est plus toxique pour les poissons et perturbent la physiologie des mollusques (reproduction et formation de la coquille), tandis que le triphénylétain est plus toxique pour le phytoplancton.
- L'exposition a lieu dans la couche supérieure de l'eau, car c'est là que les composés organiques de l'étain s'accumulent.
- Seule la France a instauré une limite précise concernant les macroalgues alimentaires : 5 mg/kg poids sec.

Formes observées dans les macroalgues

Fluorure d'étain, Chlorure d'étain, Oxyde d'étain

METHODES ANALYTIQUES

>RECOMMANDATIONS PRE-ANALYTIQUES

Récolte des algues :

Précautions, séchage, etc...

- Echantillon de terrain, commerciaux alimentaires (frais ou sec)
- Cuisson
- Séchage à l'étuve, lyophilisation
- Broyage : poudre

Extraction :

- **EN 13346:2000** : méthode pour l'extraction, avec l'eau régale (HCl 2-4 vol. + HNO₃ + 1 vol. + eau)
- Digestion acide (sous pression ou non, assistée ou non par micro-onde) ; HNO₃ + H₂O₂ ou HNO₃ + eau
- Digestion *in vitro* : solutions gastrique (pepsine) et intestinale (pancréatine, sels biliaires), 37°C, pH ajusté avec HCl
- 2 extractions assistées par ultrasons : 1) HCl et 2) HCl + HNO₃ + H₂O₂

> METHODES DE DOSAGE

International :

- **AOAC Official Method 2015.01** : Heavy Metals in Food by Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry (ICP-MS).

Europe (NF en France, AFNOR) :

- **EN ISO 11885:2009 : T90-136** : Dosage d'éléments choisis par spectroscopie d'émission optique avec plasma induit par haute fréquence (ICP-OES). Les éléments suivants sont concernés : aluminium, antimoine, argent, arsenic, baryum, béryllium, bismuth, bore, cadmium, calcium, chrome, cobalt, cuivre, étain, fer, gallium, indium, lithium, magnésium, manganèse, molybdène, nickel, phosphore, plomb, potassium, sélénium, silicium, sodium,

strontium, soufre, titane, tungstène,
vanadium, zinc et zirconium.

BIBLIOGRAPHIE

1. Fišera, M. *et al.*, (2019). *Potravinarstvo*
Slovak Journal of Food Sciences 13(1),
pp. 369-377.
2. Wondimu T. *et al.*, (2007). *Food*
Chemistry, **104**, 542–550.
3. Wright PJ & Weber JH., (1991).
Environ. Sci. Technol. 25(2), 287–294.

IODE

GENERALITES

Formule chimique : I

Anglais : Iodine

- L'iode est un élément très rare sur la terre et les océans en sont la principale source naturelle.
- Sous forme de teinture d'iode, il a été très utilisé comme antiseptique avant l'ère des antibiotiques.
- C'est un élément essentiel dans l'alimentation (hormones thyroïdiennes) mais qui peut devenir toxique si ingéré en grandes quantités (hypo- and hyperthyroïdie) sous sa forme assimilable d'iodure.
- Recommandations et limites sanitaires (doses journalières) pour adultes :
 - Limite OMS : 1 mg/jour (0,017 mg/kg masse corporelle)
 - Recommandations OMS : 180-200 µg/j (régions carencées), 100-140 µg/jour (non carencées).

Institutions/Pays	Limite Quotidienne
Europe	600 µg
Norvège	600 µg
Allemagne	500 µg
USA	1,1 mg
Nouvelle Zélande	1,1 mg

Formes observées dans les macroalgues

- Inorganiques :
 - iodure I⁻ (majoritaire)
 - Iodate IO³⁻ (eau de mer)
- Organiques :
 - 3-iodo-L-tyrosine (MIT)
 - 3,5-diiodo-L-tyrosine dihydrate (DIT)
 - Phénols iodés
 - Lipides iodés
- Isotopes :
 - Stable majoritaire : ¹²⁷I

- Radioactifs : ¹³¹I, ¹²⁹I
- Teneurs plus importantes chez les algues brunes, la famille des Laminariaceae (*Laminaria* spp., *Saccharina* spp.) contient essentiellement des sels d'iodure, alors que les Alariaceae (*Undaria*, *Alaria* spp.) est plus riche en formes organiques.
- Seuils réglementaires dans les algues alimentaires (et produits associés) :
 - France : < 2 000 mg/ kg de masse sèche (ANSES, 2020).
 - USA : < 5 000 mg/kg MS

METHODES ANALYTIQUES

>RECOMMANDATIONS PRE-ANALYTIQUES

Récolte des algues :

Précautions, séchage, etc...

- Echantillon de terrain, commerciaux alimentaires (frais ou sec)
- Cuisson
- Séchage à l'étuve, lyophilisation
- Broyage : **poudre**

Extraction :

- Extraction alcaline au TMAH (assistée par micro-onde ou non).
- Incinération alcaline
- Digestion acide (HNO₃ + H₂O₂) avec ajout d'ammoniac en agent stabilisant juste avant analyse
- Digestion *in vitro* : solutions gastrique (pepsine) et intestinale (pancréatine, sels biliaires), 37°C, pH ajusté avec HCl ou pour éliminer fibres alimentaire; pas de prétraitement
- Incinération alcaline : incinération en présence de KOH pour convertir iode total en I⁻.

> METHODES NORMEES DE DOSAGE

International :

- **AOAC International 2012.15** : Determination of Total Iodine in Infant Formula and Adult/Pediatric Nutritional Formula by Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry (ICP-MS)

Europe (NF en France, AFNOR) :

- **EN 15111:2007** : Produits alimentaires - Dosage des éléments traces - Dosage de l'iode par spectrométrie d'émission avec plasma induit par haute fréquence et spectromètre de masse (ICP-MS)

Méthodes analytiques recensées :

- **ICP-MS** : Inductively-Coupled Plasma Mass Spectroscopy
- **ICP-OES** : Inductively-Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy
- **HPLC-ICP-MS** : High Performance Liquid Chromatography – ICP-MS
- **HPLC-UV**
- **NAA** : Neutron Activation Analysis
- **ENAA** : Epithermal NAA
- **EINAA-CSS** : Epithermal Instrumental NAA with Compton Suppression Spectrometry
- **PIXE** : Particle-induced X-ray Emission (proton microprobe)
- **SIMS** : Secondary ionic Mass Spectrometry
- **GC-ECD** : Gas Chromatography-Electron Capture Detector
- **TXRF** : Total X-Ray Fluorescence, spectrométrie de fluorescence X ; Ex : Lüning & Mortensen (2015) pour analyses de *Saccharina latissima*

Nota : Peu d'études citent une méthode normée alors qu'elles semblent en utiliser

Méthodes plus anecdotiques (anciennes ou novatrices) :

- Teas *et al.* 2004 utilisant Benotti et Benotti (1963) et Benotti *et al.* (1965)
 - Oxydoréduction cereic/arsenite catalysée par I⁻ puis quantification par spectrométrie (420 nm)
- Limchoowong *et al.* (2016), sur un panel d'échantillons alimentaires de Thaïlande (dont algues sèches en tablette)
 - Extraction à l'eau chauffée supplémentée ou non d'ammonia 3% assistée par ultrasons, puis quantification par ICP-OES écologique/économique (réactifs), rapide (extraction 5min)

- Iode dosé à 80-118% dans des échantillons de référence
- Yeh *et al.* (2014) : méthode GC-ECD ; méthode HPLC (Nitschke & Stengel, 2016; Roleda *et al.* 2018)
- Plus économiques qu'ICP-MS et plus rapide

Matériaux de référence standards ou certifiés :

- NIES-09 Sargasso (Okanamoto, 1988)
- NIST SRM 1566a Oyster Tissue
- NIST SRM 1549 Non-Fat Milk Powder
- NIST 1573a tomato leaves
- NIST 8435 whole milk powder
- NIST 1548 Typical Diet
- NIST 3280 multivitamin tablets
- NIST RM 8415 Egg powder
- NIES/NIRS CRM Typical Japanese Diet
- NIST SRM 1572 Citrus Leaves
- BCR 150 Milk Powder
- BCR 129 Hay Powder
- BCR 422 Cod Muscle
- GBW 08519 tea leaf
- Frondes et apex de *L. digitata* et apex de *F. vesiculosus* exposés à des concentrations connues (non certifié)
- Développement récent d'un MRS 3232 Kelp Powder (*Thallus laminariae*) par Yu *et al.* (2018)

Exemples d'applications des méthodes :

Effets de la cuisson des algues (eau bouillante)

- *Saccharina latissima* : perte de 70% du contenu en iode dès 2 min de cuisson (Lüning & Mortensen, 2015)
- Kombu japonais (*S. japonica*) : 99% de l'iode retrouvée dans l'eau de cuisson après 15 min (Ishizuki *et al.*, 1989)
- Bioaccessibilité et biodisponibilité
- Domínguez-González *et al.* (2017) : algues alimentaires commercialisées en Espagne
 - Différences de concentrations au sein d'une même espèce

Distribution de l'iode dans les algues :

- Selon l'âge du thalle
- Selon la partie du thalle (crampon, sporophylles, stipe...)

- Distribution sub-cellulaire dans la paroi - majorité sous forme d'iodure I⁻
- Ar Gall *et al.* (2004), Küpper. (2015), Verhaeghe *et al.* (2008) pour *Laminaria digitata*; Teas (2004) pour *Ecklonia*, *Laminaria*; Fukushima & Chatt (2012) pour *Undaria pinnatifida*

Calcul de limites de détection (LOD) et/ou de quantification (LOQ) :

Référence	LOD	LOQ	Méthode
Domínguez-González <i>et al.</i> (2017)	0,3 µg/L	1,1 µg/L	ICP-MS
Fukushima & Chatt (2012)	2 µg/gMS		EINAA-CSS
Roleda <i>et al.</i> (2018)	5 µg/g MS	25 µg/g MS	HPLC
Romarís-Hortas <i>et al.</i> (2012)	1,4-2,4 ng/g MS	4,7-12 ng/g MS	
Verhaeghe <i>et al.</i> (2008)	10 µg/g MS		PIXE

BIBLIOGRAPHIE

- ANSES (2020). Saisine n°2017-SA-0070, du 21 juillet 2020. Agence Nationale de Sécurité Sanitaire alimentation, environnement, travail.
- Ar Gall, E. *et al.*, (2004) *Botanica Marina*, **47**(1), 30-37.
- Benotti, J., & Benotti, N. (1963). *Clinical Chemistry*, **9**(4), 408-416.
- Benotti, J. *et al.*, (1965). *Clinical Chemistry*, **11**(10), 932-936.
- Biancarosa, I. *et al.*, (2018). *Journal of the Science of Food and Agriculture*, **98**(5), 2035-2042.
- Cabrita, A.R.J. *et al.*, (2016). *Journal of Applied Phycology*, **28**(5), 3135-3150.
- Crecelius E.A. (1975) *Analytical Chemistry*, **47**(12): 2034-2035
- Dawczynski, C. *et al.*, (2007). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55**(25), 10470-10475.
- Domínguez-González, M.R. *et al.*, (2017). *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **65**(38), 8435-8442.
- Fukushima, M. & Chatt, A. (2012). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **294**(3), 471-478.
- Hou, X *et al.*, (1997) *Science of The Total Environment*, **204**(3), 215-221.
- Ishizuki, Y *et al.*, (1989). *Folia Endocrinologica Japonica*, **65**(2), 91-98.
- Julshamn, K. *et al.*, (2001). *Journal of AOAC INTERNATIONAL*, **84**(6), 1976-1983.
- Limchoowong, N. *et al.*, (2017). *Journal of the Brazilian Chemical Society.*, **28**(4), 540-546
- Lüning, K. & Mortensen, L. (2015). *Botanica Marina*, **58**(6), 449-455.
- Nitschke, U. & Stengel, D. B. (2015). *Journal of Applied Phycology*, **28**(6), 3527-3533.
- Okanamoto, K. (1988). *Marine Environmental Research*, **26**, 199-207.
- Roleda, M. Y. *et al.*, (2018). *Food Chemistry*, **254**, 333-339.
- Romarís-Hortas, V. *et al.*, (2012). *Journal of Chromatography A*, **1236**, 164-176.
- Smith, J. *et al.*, (2010). *New Zealand Journal of Crop and Horticultural Science*, **38**(1), 19-28.
- Teas, J. *et al.*, (2004). *Thyroid Research*, **14**(10), 836-841.
- Todorov, T. I. & Gray, P. J. (2016). *Food Additives & Contaminants: Part A*, 1-9.
- van Netten, C. *et al.*, (2000). *The Science of The Total Environment*, **255**(1-3), 169-175.
- Varga I., (2007) *Microchemical Journal* **85**(1), 127-131.
- Verhaeghe, EF. *et al.*, (2008). *JBIC Journal of Biological Inorganic Chemistry*, **13**(2), 257-269.
- Yeh, T. S. *et al.*, (2014). *Journal of Food and Drug Analysis*, **22**(2), 189-196.
- Yu, L.L. *et al.*, (2018). *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **410**(4), 1265-1278.

HYDROCARBURES AROMATIQUES POLYCYCLIQUES (HAP)

GENERALITES

Anglais : Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAH)

- Le règlement UE 835/2011 a introduit de nouvelles teneurs maximales pour la somme des quatre substances HAP : benzo(a)pyrène, benz(a)anthracène, benzo(b)fluoranthène et chrysène, tout en conservant séparément une teneur maximale pour le benzo(a)pyrène.
- Ce système garantirait le maintien des teneurs en HAP dans les aliments à des niveaux bénins et permettrait de contrôler la quantité de HAP dans les échantillons où le benzo(a)pyrène n'est pas décelable mais où d'autres HAP sont présents.

Formes observées dans les macroalgues :

- L'analyse a porté sur 48 données parues entre 2003 et 2018.
- Cela a permis d'évaluer environ 8 familles d'algues cultivées ou revendues dans 3 régions distinctes dans le monde : Mer Adriatique (Italie), Mer Jaune (Chine) et l'Atlantique nord (Canada).
- Dans ces études, la présence de HAP a été détectée dans 10 échantillons dont une algue qui avait une teneur en HAP > 30 ng/g (Océan Pacifique).

16 HAP classés prioritaires par l'US EPA (United States Environmental Protection Agency) : naphthalène, acénaphthylène, acénaphtène, fluorène, phénanthrène, anthracène, fluoranthène, pyrène, benzo(a)anthracène, chrysène, benzo(k)fluoranthène, benzo(a)pyrène, benzo(b)fluoranthène, dibenzo(a,h)anthracène, benzo(g,h,i)pérylène, indéno (1,2,3,c,d)pyrène

METHODES ANALYTIQUES

>RECOMMANDATIONS PRE-ANALYTIQUES

Récolte des algues :

Précautions, séchage, etc...

- Echantillon de terrain, commerciaux alimentaires (frais ou sec)
- Cuisson
- Séchage à l'étuve, lyophilisation
- Broyage : **poudre**

Extraction :

- Extraction au Soxhlet
- Extraction par liquide pressurisé. Les solvants utilisés sont le méthanol, l'acétone ou l'hexane
- Extraction assistée par micro-ondes
- Dispersion matricielle en phase solide
- Extraction par Quetchers

> METHODES NORMEES DE DOSAGE

Europe (NF en France, AFNOR) :

- **EN 17063:2017** : Aliments d'origine végétale - Multiméthode de détermination des résidus de pesticides par analyse GC et LC après extraction/partition avec de l'acétonitrile et purification par SPE dispersive - Méthode modulaire QuEChERS - Aliments d'origine végétale - Détermination des résidus de pesticides par GC-MS et/ou LC-MS/MS après extraction/séparation à l'acétonitrile et nettoyage par SPE dispersive - Méthode QuEChERS.

Méthodes analytiques recensées :

- **GC-MS**: Gas Chromatography-Mass Spectrometry
- **SPME-GC-MS** : Solid Phase Micro Extraction

Matériaux de référence standards ou certifiés :

- IAEA-140 : algue (*Fucus* sp.) : composés organochlorés et hydrocarbures (HAP) (2000)

Contrôle qualité de l'extraction par injection dans l'échantillon de composés standard commerciaux dans des algues de référence ou exemptes de contamination par des HAP (Zhang *et al.*, 2018).

BIBLIOGRAPHIE

1. Li, J.-Y. *et al.*, (2018). *Chemosphere*, **2010**, 1021-1028.
2. Pavoni, B. *et al.*, (2003). *Oceanologica Acta*, **26**(5-6), 585-596.
3. Zhang, L. *et al.*, (2018) *Analytica Chimica Acta*, **1031**, 83-97.

DIOXINES ET POLYCHLOROBIPHENYLES (PCB)

- Le PCB a été détecté dans 14 échantillons dont une algue *Undaria pinnatifida* avait une teneur en PCB 101 entre 6,6 et 8,2 ng/g (Espagne)

METHODES ANALYTIQUES

>RECOMMANDATIONS PRE-ANALYTIQUES

GENERALITES

Anglais : Dioxins and PCB

- Polychlorodibenzo-p-dioxine (PCDDs), Polychlorodibenzo-furanes (PCDFs), Polychlorobiphényles (PCBs) sont des polluants organiques persistants
- Un des liens éventuels entre les PCDD/F et les PCB est la présence de traces de furanes (PCDF) comme contaminants des PCB (les furanes se forment au moment de la synthèse des PCB).
- D'une façon générale, les poissons et autres produits de la mer sont plus contaminés que les produits animaux terrestres.
- La contamination par les PCDD/F est corrélée à celle par les PCB, notamment dans le cas des produits de la mer (ANSES, 2005).
- Le règlement CE 1881/2006 (Commission Européenne, 2006) fixe les teneurs maximales de dioxines et PCB pour certains types de denrées alimentaires, mais cela n'inclus pas les algues.

Formes observées dans les macroalgues :

- L'analyse a porté sur 51 données parues entre 1995 et 2018.
- Cela a permis d'évaluer environ 12 familles d'algues cultivées dans 6 régions distinctes dans le monde : Italie, Portugal, Espagne, Canada, Japon et l'Antarctique.
- Dans ces études, la présence de PCDD a été détectée dans 6 échantillons dont la teneur a varié de 0,0045 à 0,9949 ng/g
- Le PCDF a été détecté dans 6 échantillons dont la teneur a varié de 0,00025 à 0,1305 ng/g

Récolte des algues :

Précautions, séchage, etc...

- Echantillon de terrain, commerciaux alimentaires (frais ou sec)
- Cuisson
- Séchage à l'étuve, lyophilisation
- Broyage : poudre

Extraction :

- Extraction au Soxhlet
- Extraction par liquide pressurisé. Les solvants utilisés sont l'eau, le méthanol, l'acétone, l'hexane ou le toluène
- Extraction assistée par micro-ondes
- Dispersion matricielle en phase solide
- Extraction par Quetchers

> METHODES NORMEES DE DOSAGE

Europe (NF en France, AFNOR) :

- **EN 16215:2020** : Aliments des animaux - Méthodes d'échantillonnage et d'analyse. Dosage des dioxines, des PCBs de type dioxine et des PCBs indicateurs par GC/HRMS

Méthodes d'analyse recensées :

- **GC-MS**: Chromatographie gazeuse couplé à la - spectrométrie de masse
- **HRGC/HRMS** : Chromatographie gazeuse à haute résolution couplé à la spectrométrie de masse à haute résolution

BIBLIOGRAPHIE

- 1- Commission Européenne (2006). Règlement (CE) n°1881/2006 de la commission du 19 décembre 2006. *Journal officiel de l'Union Européenne*.

- 2- ANSES (2005). Saisine n°2005-SA-0372.
*Agence Nationale de Sécurité Sanitaire
alimentation, environnement, travail*