

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

CR.10 / 9002

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

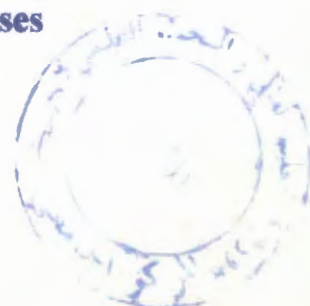
Centre Universitaire de Jijel

Institut des Sciences de la Nature

01
02

MEMOIRE

En vue de l'obtention du diplôme
Universitaire d'études appliquées en Biologie
Option : Contrôle de Qualité et Analyses



THEME

**DOSAGE DU PLOMB
ET DES NITRATES
DANS LE LAIT EN POUDRE**

Présenté par :

MAKHLOUF Rania
BENSALAH Farah
BOUNAMOUS Moufida

Encadré par :

LAHOUEL Mesbah

Promotion Juin 2002

Remerciements

Après ces trois années d'étude, nous tenons à remercier tous ceux qui ont participé à notre formation et à l'élaboration de ce mémoire.

Nous remercions le Dr LAHOUEL Mesbah l'encadreur de ce modeste travail et qui nous a fait confiance et nous a dirigé grâce à ses précieux conseils et ses riches connaissances.

Nous remercions également tous le personnels du laboratoire de toxicologie de l'institut de biologie de Jijel; Melle Sonia, Nadjiba, Mr Yahia et Rachid. Sans oublier également tous nos enseignants de la première année jusqu'à la 3^{ème} année pour les efforts qu'ils ont consacrés pour notre réussite au cours de ces années.

Rania, Farah et Moufida

Dédicaces

A

- Ma famille : la prunelle de mes yeux
- IDRIS : l'espoir luit comme un brin de paille dans l'étable.
- Mes amies : Merieme, Jouheina, Imène et Samira
- Mer Marouf Azzedine directeur de CIAJ de JJEL

Rania

Je dédie ce travail à ma famille :

Mes parents Ahmed et Oumssaâd, mes grands parents Ahmed et Fadhia,
a mes sœurs et frères et à Nada et Nidou.

Mes amies : Feyrouz, Sihem, Sarah, Souad et Massika

Moufida

Je dédie ce travail à

Ma famille :

Mes parents : BRAHIM et HABIBA

Mes sœurs , mes frères et mes amies

Farah

SOMMAIRE

I-INTRODUCTION	01
II-Analyse bibliographique	02
II.1. Le lait.....	02
II.1.1. Composition et propriétés physico-chimiques du lait sec.....	02
II.1.2. Qualité du lait du point de vue toxicologique.....	03
II.1.3. Types de laits secs.....	03
II.1.4. Contrôle de la qualité du lait.....	04
II.1.5. Contamination du lait par le plomb.....	04
II.1.6. Contamination du lait par les pesticide.....	05
II.2. Etiologie- sources d'exposition au plomb et aux pesticides..	06
II.3. Propriétés physico-chimiques du plomb.....	07
II.4. Cinétique et voies de pénétration du plomb et des Pesticides.....	07
II.4.1. Nocivité du plomb.....	08
II.4.2. Nocivité des pesticides – Nitrates.....	08
III- Matériel et methods	08
III.1. Matériel.....	09
III.2. Méthodes.....	09
III.2.1. Dosage du plomb.....	09
III.2.2. Dosage des nitrates.....	10
III.2.3. Analyse physico-chimique.....	11
III.2.3.1. Détermination de l'acidité titrable.....	11
III.2.3.2. détermination de l'alcalinité.....	12
IV-Résultats	13
IV.1. Variation des concentrations du plomb.....	13
IV.2. Variation du taux des nitrates.....	14
IV.3. Acidité du lait.....	14
IV.4. Titre Alcalimétrique « T.A » et le titre alcalimétrique complet « T.Ac ».....	14
V-Discussion	15
VI-Conclusion	16
VII-Annexe	17
VIII-Bibliographie	

I-INTRODUCTION

Le lait occupe une place importante dans l'alimentation humaine puisque sa présence apparaît indispensable pour le jeune (enfant) en raison de la qualité de ses protéines (les moins coûteuses des protéines animales) et de l'importance de sa teneur en calcium et la vitamine A qu'il comporte n'a guère de remplaçant chez le tout jeune, c'est ainsi de tout temps l'aliment privilégié du malade, et l'aliment prioritaire et protecteur des adultes; Le lait est l'une des matières alimentaires complexes du point de vue composition chimique.

Aussi, il est nécessaire de faire procéder cet aliment à un contrôle toxicologique et de rechercher les toxiques chimiques qui auraient passé lors de la traite ou la fabrication du lait (eau contaminée, matériels et ustensiles contaminés...) Parmi les toxiques potentiels, il y a l'arsenic, mercure et le plomb; ainsi que les résidus des pesticides; ils proviennent de diverses sources : résidus industriel, retombées atmosphériques, métaux lourds provenant de la fusion des minérales, les traitements agricoles par pesticide, ... etc.

Le Plomb arrive dans le lait par l'intermédiaire des vaches, des chèvres et des brebis qui se nourrissent d'herbes et de végétaux contaminés, sa toxicité et due à son caractère cumulatif, en ce qui concerne ce métal, peu de données sont disponibles dans la littérature compte tenu de sa toxicité qui est relativement grande de nos jours, les chercheurs portent une attention de plus en plus grande sur l'évaluation des teneurs de ce métal dans divers aliments; étant données que le plomb est peu abondant dans le lait dans les conditions normales d'affouragement et de récolte. La teneur du lait en plomb dépend de la solubilité de ses sels, de l'acidité du lait et de la durée de contact entre les sels et le lait.

Le plomb peut être l'intoxication chronique ou saturnisme ou aiguë (Céphalopathie Convulsive, Oesophagite...).

Parmi les méthodes utilisées pour le dosage du plomb dans le lait, on cite : la méthode volumétrique par complexation du plomb à la dithizone et la méthode de spectrophotométrie. Ces dosages se font à plusieurs niveaux dont les plus intéressants sont ; le contrôle du lait après collecte, contrôle du lait cru au cours de la transformation, contrôle du lait - produit fini- mis à la consommation.

Notre étude sur le contrôle toxicologique des laits en poudre vise plusieurs objectifs:

- Vérifier l'innocuité du lait en poudre par la recherche du plomb et des nitrates.
- Montrer la nécessité de ce contrôle au niveau des laboratoires.
- Rassurer le consommateur.
- Mise au point des méthodes de recherches de substances toxiques dans les produits agroalimentaires et se conformer au profil de notre formation de

technicien supérieur de contrôle de qualité capable de mener un contrôle complet (microbiologique, physico-chimique et toxicologique).

II- Analyse Bibliographique :

II-1- Le lait :

Destiné à l'alimentation humaine le lait a été défini par l'arrêté interministériel du 18/08/1993 ; relatif aux spécifications et à la présentation de certains laits de consommation comme étant « le produit intégral de la traite totale ininterrompue d'une femelle laitière bien portante, bien nourrie et non surmenée, il doit être recueilli proprement et ne pas contenir de colostrum ».

II-1-1-Composition et Propriétés physico-chimiques du lait sec :

***)-Propriétés physico-chimiques** : le lait en poudre se présente sous forme d'une poudre homogène, ne contenant pas d'impureté, grumeaux ni de parcelles colorées.
(Article -3 : arrêté interministériel du 2/12/98).

L'aspect, la composition et la structure physico-chimique sont variables avec les conditions technologiques dont lesquelles elles ont été préparées.

La poudre HATMAKER ; se présente sous la forme d'un mélange de petites plaquettes irrégulières souvent rigoureuses et de teinte brunâtre, tandis que la poudre SPRAY est formée de particules plus blanches généralement sphériques et lisses ; leurs dimensions sont fonction de la matière sèche du lait entrant dans la tour du dispositif de pulvérisation et de conditions de fabrication. On peut constater la présence d'air occlus sous formes de vésicules sphériques dans la plupart des particules de poudre SPRAY, par contre, on note des granules compacts formants la poudre HATMAKER, ces vésicules représentent la moitié de l'espaces occupé par la poudre. (VESSEYR, 1979).

Tableau I : Composition Chimique Du Lait En Poudre(d'après VESSEYR, 1979).

Constituant	Lait entier g/100g	Lait écrémé g/100g
-Eau	2-4	3.5-4
-Glucides	35-37	50-50
-Matières Grasses	26	1-1.5
-Matières Azotées	27-29	34-37
-Matière Sèches Non Grasses	70-72	94.5-95.5
-Matières Salines	7.5-8	9.5-10

II-1-2- Qualité du lait du point de vue toxicologique

Le lait étant un aliment complet et doit répondre à plusieurs règles pour remédier à tout risque d'intoxication, parmi lesquelles on fixe les concentrations de plomb entre 2µg et 30µg par litre, pour les pesticides, les normes sont variables pour la dioxine à titre d'exemple, les normes allemandes appliquées sont de picogramme par gramme de matière grasse du lait ; alors que l'OMS a retenu un DJA de 10 picogrammes par Kilogramme par jour, les états unis l'ont fixé à 0.01 picogrammes ce qui semble irréalisable mais l'OMS devrait proposer bientôt un nouveau chiffre de 1 picogramme ainsi que l'union européenne qui s'oriente vers cette norme. (Résultats d'enquête menés par la D.G.A.L).

II-1-3-Types de lait en poudre:

On distingue trois types principaux de poudre de lait :

- Poudre de lait écrémé : contient un maximum de 1,5% de matière grasse, ce type de lait possède une bonne mouillabilité, pénétration et dispersion.
- Poudre de lait semi-écrémé : contient un maximum de 25% de matière grasse.
- Poudre de lait entier : contient un maximum de 26% de matière grasse.
(Classification adoptée par APFELAUM et COLL 1982).

* Selon l'index thermique :

Cette classification prend en considération l'intensité de la température pendant le traitement au cours du séchage du lait :

- Poudre « haute température » 1, 5mg de protéines solubles/ g.
- Poudre « basse température » moins de 6 mg de protéines solubles/g.
- Poudre « moyenne température » entre 1,5 et 5,99 mg de protéines solubles/g.(standard U.S.A).

• Selon l'utilisation des poudres :

A)Poudres de lait destinées aux industries alimentaires :

Les poudres de lait sont éventuellement destinées aux industries alimentaires pour être utilisées directement dans la reconstitution du lait et la production de ses dérivés (yaourt, fromage...)

B)Poudres de lait destinées à la consommation humaine :

La poudre de lait écrémée est employée comme additif alimentaire par les fabricants de crèmes glacées, des pâtes alimentaires, les biscuiteries, et les chocolateries.

C) Poudres de lait destinées à la consommation animale :

La poudre est utilisée essentiellement dans le réengraissement et dans l'alimentation du bétail notamment les veaux à partir de la poudre de lait écrémée additionnée de matière grasse non laitière. (LUQUET, 1981.)

II-1-3-contrôle de la qualité du lait :

En vue de protéger le consommateur du produit mis sur le marché (loi 89/02 du 07/02/92) de façon à associer les bases d'une protection efficace et légale du consommateur et le lait en poudre comme étant un produit alimentaire doit (article 2) présenter une garantie contre tout risque susceptible de porter atteinte à la santé du consommateur d'une part et pour la protection et la promotion de la santé d'autre part (loi 85/05/ du 16/02/85). D'autres décrets et textes sont établis en raison de renforcer ses lois et les appliquer à l'occasion. Il faut porter à la connaissance du consommateur que le produit n'est conforme que lorsqu'il subit un contrôle complet (matières premières, additifs, conditions de fabrications, stockage, transport et commercialisation en plus de l'emballage et l'étiquetage). L'étiquetage est important en raison d'informer les consommateurs sur les produits qui constituent le produit fini.

Le contrôle ainsi que l'analyse de la qualité ont pour objet de confirmer ou infirmer que le produit fabriqué localement ou importé répond aux normes homologuées et /ou spécifications légales et réglementaires qui le concerne.

- Arrêté interministériel du 18/08/1993 : relatif aux spécifications et la présentation de certains laits de consommations.
- Arrêté interministériel du 31/05/1997 : relatif aux spécifications techniques du lait en poudre et aux conditions et modalités de sa présentation.
- Arrêté interministériel de 02/12/1989 : relatif aux spécifications techniques de la poudre du lait et aux conditions et modalités de sa présentation, détention, son utilisation et sa commercialisation.
- Le contrôle de qualité n'est complet qu'à travers la législation en appliquant les textes, lois et décrets ; et toute infraction à ces règlements aboutit à une répression.

II-1-4-Contamination du lait par le plomb :

Le plomb étant un élément de haute toxicité ainsi que son abondance très répandue et si utilisé que les occasions d'une toxication sont l'innombrable, les

conditions environnementales (pollution d'air et de sol...) sont les voies d'acheminement de ce toxique

Dans l'agriculture et par l'intermédiaire de vaches, brebis et chèvres ; plomb arrive dans le lait sous sa forme -sels solubles - on remarque que ce toxique peut pénétrer dans le lait à cause de mauvais traitements du lait (eau contaminée ustensiles et mauvais emballage (revêtement à base plomb-étain) et aussi un mauvais stockage (l'influence de la température et de l'humidité). (anonyme Internet 2002)

D'après les normes françaises (N.F) le plomb dans le lait doit être supérieur ou égale à $2\mu\text{g/l}$ et inférieur ou égale à $30\mu\text{g/l}$; c'est une norme établie de façon à pouvoir évaluer le taux de toxicité et ensuite la qualité du lait du point de vue toxicologique .

II-1-5-Contamination du Lait par les Pesticides : (Frank,1992).

Les pesticides sont des produits destinés à éliminer ou au moins à limiter les dégâts des espèces, d'autres ont été développés dans le but de lutter contre des nuisances telles que les champignons phytopathogènes et les rongeurs.

Les pesticides sont acheminés vers le lait par l'intermédiaire du milieu dans lequel ils sont utilisés (herbes, végétaux, traitement de sol, nettoyage et lutte contre les insectes). Les nitrates sont les plus dangereux se formant par réduction des nitrates en nitrites, ils peuvent se trouver sous forme de nitrosamines (dérivés toxiques) qui ont des effets très graves sur le système nerveux. (CASTAGNOU et GUYOTJEANNIN, 1969).

Tableau 1: Principaux Pesticides et leurs Toxicités (Frank, 1992)

Groupes	Familles	Toxicité
-Insecticide	-Insecticide organophosphoré et carbonate.	-Inhibent l'acetylcholinestérase → accumulation de l'ache dans les systèmes nerveux → convulsions
	-Organochloré.	-Stimulent le système nerveux et induisent une paresthésie, une sensibilité, une tritabilité, tremblement et convulsion.
	-Insecticide végétaux	-Toxicité aiguë –système nerveux.
-Herbicides	-Herbicides chlorolophenoxyacétique	-Effet sur les hormones de croissance chez plantes.
	-Herbicide bipsyriditique	- Acné chloré chez les animaux. -Parquât (effets pulmonaires).
-Fongicides		-Toxicité aiguë, pouvoir cancérogène, trouble de métabolisme
Rodenticides	-Warfarine	-Inhiber la formation de la prothrombine.
	-thio-urée	-Toxicité chronique (ingestion répétée)
	-Fluoroacétate de Na	- œdème pulmonaire
	-Strychnine	-Blocage du cycle de l'acide citrique -Stimule le système nerveux central.
Fumigants	-Acrylonitrile	-Pouvoir cancérogène
	-Chloropicrine	
	-Dibromure d'éthylène.	

II-2-Etiologie –sources d'exposition au plmb et aux pesticides :

a)Etiologie professionnelle :

Les principales professions exposées sont celle du traitement du minerai, de la récupération des métaux de la fabrication d'accumulateur, de pigments et de céramique, d'émaux de plomb tetraéthyle. Pour les pesticides, on les trouve dans les milieux de leurs productions (usines, fabriques... etc.)

b)Etiologie environnementale :

Les principales sources environnementales sont :

- La circulation automobile des additifs au plomb dans les moteurs à essence (le plomb tetraéthyle).
- Exploitation et le traitement des minerais de plomb, certaines industries métallurgiques.
- L'eau de distribution, qui, si elle est agressive peut être contaminée au contact de vieilles tuyauterie en plomb actuellement interdites. (anonyme Internet2002).

- L'alimentation, le plomb provient des procédés de stockage et de fabrication (conserverie) et des boissons alcoolisées, certains récipients vernissés à plomb ou en alliage (plomb-étain) « faux étain » peuvent relarguer du plomb au contact des aliments.
- Les peintures riches en plomb (céruse) des habitations anciennes (ingestion de caillles ou de poussières par les enfants).

La principale cause d'exposition aux pesticides est en relation directe avec le retombées aérienne (air – eau) sur les fourrages (herbe, foin, ensilage), pour le vaches laitière.

Pour l'homme, 95% de la contamination vient de son alimentation. Les 5% restant se font par de nombreux autres polluants apparentés.

II-3- Propriétés Physicochimiques Du Plomb :

Les propriétés physicochimiques du plomb méritent un bref rappel. C'est un métal lourd gris-bleu, qui lorsqu'il se présente sous sa forme massive, résiste bien à l'action corrosive des acides, alors que finement divisé, il est attaqué par des acides aussi faibles que les jus de fruits, des acides gras de l'huile, l'acide acétique du vinaigre.

Le plomb fond à 327°C, il émet des vapeurs vers 500°C, s'oxyde alors facilement au contact de l'air, il est de même de poussières.

II-4-Cinetique Du plomb et des Pesticides :

II-4-1- Voies de Pénétration :

L'absorption digestive est la principale voie de contamination aussi bien pour le plomb que pour les pesticides (ingestion, déglutition de poussières inhalées). Le pourcentage du plomb résorbé par la voie digestive est de 10% chez l'adulte ; et de 50% chez le jeune enfant ; ce qui explique qu'une exposition modérée peut entraîner des troubles neuro-physiques permanents. Les carence en fer et en calcium majorent la résorption intestinale du plomb (anonyme Internet, 2002).

La rétention pulmonaire des particules (poussières et fumées) varie de 30% à 60% selon la taille et la solubilité des composés (TESTUD, 1998).

Pour ce qui est des pesticides, après absorption, un mammifère élimine plus de 50% de la dose par voie urinaire et environ 33% par voie digestive sous 24h et ceci vaut pour une dose unique (JACOUR, G, 1996).

II-4-2-Cinetique Du Plomb :

Le plomb est véhiculé à 90% par le globule rouge, ou il est sous forme liée non diffusable. La distribution concerne un secteur parenchymateux (rein surtout) facilement mobilisable avec une durée de vie de l'ordre d'un mois, et un secteur osseux où il remplace le calcium (anonyme Internet 2002). Dans le secteur trabéculaire de l'os, le plomb est mobilisable expliquant ainsi une libération

importante du matériel au cours d'une déminéralisation, alors que dans l'os compact, sa demi vie est supérieure à 10 ans (TESTUD, 1998). Le passage transplacentaire explique le risque d'intoxication fatale alors que sa hémato-céphalique rend compte de la prédominance des manifestations céphaliques chez l'enfant.

80% du plomb absorbé est éliminé par les urines, le reste s'élimine par les fèces, voire les phanères (cheveux, poils, ongles) (ANNE -MAITRE, 1999)

II-4-nocivité du plomb :

La nocivité du plomb et de ses composants dépend en grande partie de la concentration, mais aussi de la solution de produit, ses composés extrêmement nombreux sont à peu près tous toxiques.

Les différentes formes d'intoxications par le plomb sont comme suites : Toxicité aiguë exceptionnelle, elle a pu s'observer notamment lors d'ingestion accidentelle ou suicide; oesophagite, gastrite, vomissement puis encéphalopathie convulsive et conduisant à la mort en 2 ou 3 jours avec anémie hémolytique, atteinte rénale et hépatique.

II-5- Nocivité des nitrates :

La toxicité des nitrates se déclenche très rapidement (en opposition avec celle des chlorate) : réaction d'intolérance digestive, cyanose plus grisâtre qu'ardoisé. Difficultés respiratoires, coma, mort. (CASTAGNOU et GUYOTJEANNIN, 1969).

Toxicité chronique :

Nous remarquerons plusieurs effets : Manifestations digestives qui se traduisent par des coliques de plomb, les atteintes neurologiques qui regroupent les encéphalopathies saturnine, les neuropathies périphériques, atteintes des membres inférieurs, les nerfs laryngés, les effets rénaux comme insuffisance rénale chronique, perturbation de l'état général avec anémie et anorexie (Testude.F.1998).

III-Matériel et méthodes :

Notre étude comporte une analyse toxicologique des laits sec adultes et infantiles par le dosage du plomb et des nitrates et une analyse physico-chimique par la détermination du TA « titrealcalimétrique » et de TAc « titre alcalimétrique complet », et l'acidité.

III-1-Matériel :

Différents types de laits secs ont été analysés.

L'analyse porte sur un seul prélèvement effectué dans différents foyers de ville de jijel. Pour chaque échantillon nous avons enlevé les indications suivantes :

III-1-1-Laits d'adultes : Tableau III. laits adultes.

N°	TYPE	origine du fabricant	N°d'enregistrement	N°de lot	Date de péremption
1	Nespray		15.377/022	86.Mqv	01/2004
2	France lait	France	82.121/02	Mt4	11/2003
3	Bingo	Canada	020.121	2408	21/1/2004
4	Matines	France	29.209.90	E004TNc	3/7/2003

III-1-2-Lait infantiles : Tableau IV. laits infantiles.

N°	TYPE	Origine	N°de lot	Date de péremption
1	Guigose	France		
2	Nursiel	France	MBI	8/2003
3	Nursiel	France	MN9	1/2003

Les échantillons sont conservés dans des flacons en verre fermés et analysés dans les 24h suivant le prélèvement.

III-2-Méthodes :

L'analyse toxicologique comporte le dosage volumétrique du plomb à la dithizone et le dosage colorimétrique des nitrates. elle est complétée par les déterminations physico-chimiques de l'acidité et du TA et TAc.

III-2-1-Dosage Du Plomb :

La méthode volumétrique consiste à la minéralisation de l'échantillon puis complexation du plomb par la dithizone qui donne une couleur rouge intense à ce métal (Truhaut et Boudène).

Dans un erlen en porcelaine, 20grs du lait sont additionnées par 10ml d'acide sulfurique pur, laissés à température ambiante 25C°(sous hotte); on y ajoute ensuite l'acide nitrique gouttes à gouttes, en mélangeant et en remuant à l'aide d'une spatule en verre. Après obtention d'une bouillie liquide (en absence

totale de grumeaux), on filtre et on obtient un mélange incolore c'est le filtrat définitif.

Nous prenons deux fioles de 100ml côte à côte (l'une dosage et l'autre témoin), nous introduisons dans chaque fiole et dans l'ordre, les solutions selon le tableau suivant :

	minéralisat	Mélange $H_2SO_4 + HNO_3$	Citrate de NH_4^+ 30%	NH_4OH 10%	KCN (30%)
Dosage V(ml)	1	-	1	Gouttes par gouttes jusqu'à PH9	2
Témoin V(ml)	-	1	1		2

Dans la fiole de dosage ; nous introduisons à la burette la solution fille la solution de dithizone (1/40e dans le chloroforme) par fraction de 0.5ml jusqu'à ce qu'après agitation , la coloration de la couche chloroformique soit intermédiaire entre violet et lilas.

On note le volume V de la solution de dithizone .

Dans la fiole témoin, on verse à la burette un volume V de dithizone identique à celui ajouté dans la fiole de dosage.

On ajoute en suite à la burette une solution de nitrate de plomb jusqu'à coloration violette identique à celle du dosage.

On lit la chute de burette qui contient le plomb, et on calcule la concentration sachant que 1ml de micro-burette correspond à 2 µg de plomb/100ml de solution .la prise d'essai étant de 1ml, la concentration est de n ml de solution de plomb /100 ml de lait égale n µg/100 g de lait reconstitué.

III-2-2- Dosage des nitrates : (Rodier,1984).

Après minéralisation les nitrates sont dosés selon le même principe de leur analyse dans l'eau.

En présence de composés phénolés et d'acides sulfurique, les nitrates se transforment en dérivés nitrés de phénol et qui donnent en milieu alcalin une coloration jaune susceptible d'un dosage colorimétrique.



Dans une capsule en porcelaine nous introduisons 10 ml du minéralisa qu'on laisse évaporer à sec dans une étuve puis se refroidir, on y ajoute 5 ml d'eau distillée et 10 ml d'ammoniaque diluée au 1/2.

Parallèlement une gamme étalon de nitrate (tableau V) et préparée dans les même condition que le dosage (solution de nitrates).

La lecture de la densité optique est effectuée au spectrophotomètre à 440 nm

Tableau V : Gamme Etalon Des Nitrates

	T	I	II	III	IV	V
Solution fille à 0.1 g/l(ml)	0	1	5	10	15	20
	Evaporation à sec					
Réactif Sulfophénique (1%)	1	1	1	1	1	1
	Repos 15 mn					
Eau distillée (ml)	5	5	5	5	5	5
Ammoniaque (1/2)	10	10	10	10	10	10
Correspondance en Mg/l de NO₃	0	0.10	0.50	1	1.5	2

La concentration de l'échantillon en nitrate est exprimée en milligramme par litre est déterminée à partir de la courbe d'étalonnage.

III-3-Analyse Physico-Chimique :

III-3-1-Détermination de l'acidité titrable :

L'acidité est basée sur la neutralisation de l'acide lactique par une base (NaOH N/9) en présence de phénolphtaleine comme indicateur coloré.

On introduit dans un erlen 10 ml de lait sec reconstitué (au 1/10), on y ajoute 0,3 ml de l'indicateur à l'aide d'une pipette , puis on titre l'acidité par la solution sodique jusqu'au virage au rose faiblement perceptible (comparer avec un témoin contenant le même lait).

On peut calculer l'acidité titrable en gramme de l'acide lactique pour 100g d'échantillon par la formule suivante :

$$\text{ACIDITE} = V1.0,01.100/V0$$

V0 : représente le volume en millilitres de la prise d'essai.

V1 : représente le volume en millilitre de la solution sodique utilisée pour le titrage .

L'acidité peut être exprimée en degré dornic ,l'équivalent en décigramme d'acide lactique par litre .

Elle est donnée par la formule suivante

$$\text{ACIDITE} = V1.10$$

V1 : représente le volume en millilitre de la soude dornique utilisé pour le titrage (LECOQ,1965).

III-3-2- Détermination de l'alcalinité :

L'alcalinité est la neutralisation d'un volume du lait sec par un acide dilué en présence d'un indicateur coloré.

III-3-2-1-Détermination Du Titre Alcalimétrique (T.A) :

Dans un bêcher ,on introduit 100 ml du lait reconstitué (1/10) ,avec une pipette on y ajoute 1 à 3 gouttes de phenolphthaleine (1%) à pH 8,3

Lorsqu'il y a une coloration rose ,on titre par l'acide sulfurique (N/10) jusqu'à décoloration de la prise d'essai.

Lorsque la prise d'essai est décolorée le T.A =0

Lorsqu'il y a une coloration rose , on calcule le T.A selon la formule :

$$\text{T.A} = V/5 \text{ Meq}$$

V/volume en millilitre de NaOH titrée.

III-3-2-2-Détermination du titre alcalimétrique complet :

Dans un bêcher ,on introduit 100 ml du lait ,on ajoute avec une pipette 1 à 2 gouttes de méthyl-orange , on obtient une couleur jaune à Ph 4,3 ,en suite ,on titré avec l'acide sulfurique (1/50)jusqu'au passage du jaune au jaune -orange .

On prend le volume de l'acide sulfurique titré jusqu'obtention de la couleur jaune-orange ,et on calcule le T.Ac par la formule suivante :

$$T.Ac = V' \cdot 0,5/5 \text{ Meq}$$

V' :volume de l'acide sulfurique.

IV-Résultats :

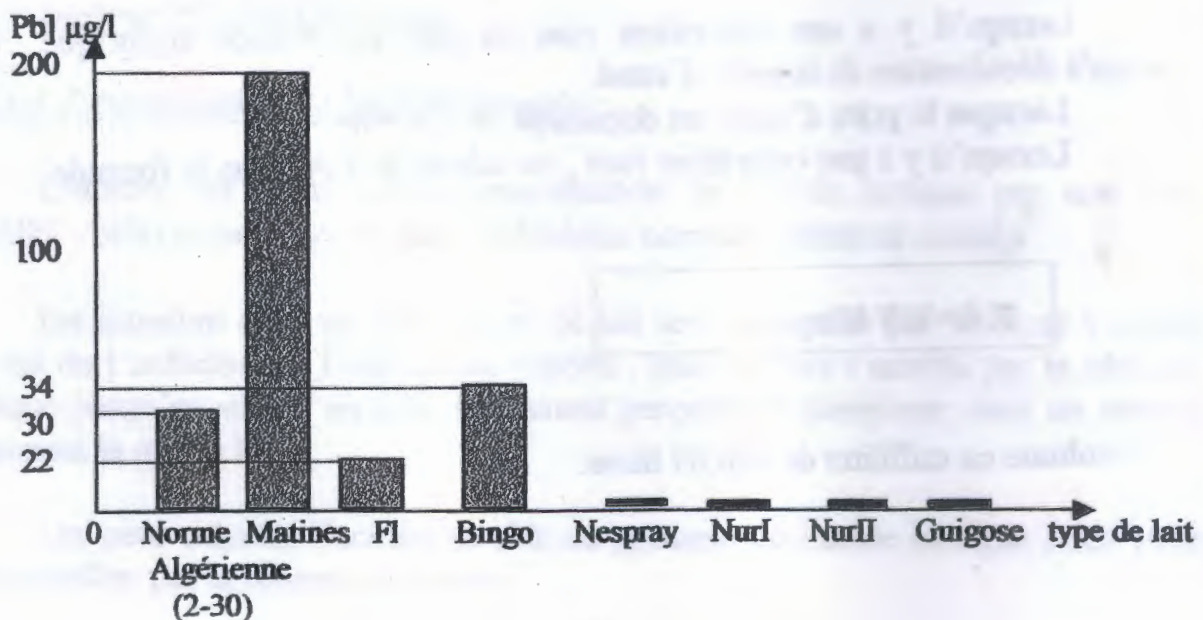
les résultats d'analyse des laits secs adultes et infantiles sont comparés aux normes nationales ou internationales admissibles de façon à permettre la déduction de la conformité toxicologique ou non de différents échantillons.

IV-1-variation des concentration du plomb :

Dans le lait sec ; les résultats du dosage du plomb dans les laits secs sont exprimés en $\mu\text{g/l}$ de lait et sont représentés par l'histogramme suivant :

Nous remarquons qu'à part le lait matines (200 $\mu\text{g/l}$) tout les autres échantillons sont conformes aux normes algériennes qui fixent le plomb entre 2 et 30 $\mu\text{g/g}$.

HISTOGRAMME.



IV-2-Variation des Taux de Nitrate dans le Lait :

Notre analyse montre une présence des nitrates dans tous les échantillons analysés les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Echantillon	France Lait	Nespry	Bingo	Matines	Nursiel	NursielII	Guigose
Normes algériennes	Absence						
[NO ₃ ⁻²] mg/l	1.50	0.24	1.50	0.49	0.51	0.14	0.09

IV-L'Acidité des Laits Secs :

On exprime l'acidité de chaque échantillon en gramme d'acide lactique pour 100grs des poudres ou en degré dornic dont les résultats sont regroupés dans le tableau ci dessous :

Échantillon	Lait Matines	France Lait	Bingo	Nespray	Guigose	Nursiel	NursielII
Normes algériennes	0.11% - 0.15%						
%	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15	0.15
Degré dornic	15	15	15	15	15	15	15

L'Arrêté Interministériel du 2/12/1998 fixe l'acidité des laits en poudre entier et partiellement écrémé entre 0.11% et 0.15% et celle du lait écrémé à 0.11% les valeurs de notre études sont comprises entre 0.11% et 0.15%et signifient en conformité des échantillons analysés.

IV-4-Résultat du titre alcalimétrique TA et Titre Alcalimétrique complet(TAc)

Echantillon		Lait Matines	France lait	Bingo	Nespray	Guigose	Nursil	Nursill
TA Mg/l	Norme Algérienne	0.4→1						
		0	0	0	0	0	0	0
TAc Mg/l	Norme Algérienne	0.4→1						
		0.6	1	0.44	0.5	0	0	0

Conformément aux normes en vigueur les résultats du TA et du TAc sont significatifs.

IV. DISCUSSION :

Le contrôle d'un produit alimentaire doit comprendre des analyses microbiologiques, physico-chimiques et toxicologiques menés conjointement afin de lui vérifier ses valeurs nutritionnelles et son innocuité et garantir ainsi au consommateur un produit de qualité et lui garantir aussi la sécurité. En effet, la simple contamination d'un lot de fabrication peut avoir des répercussions dramatiques tant sur les plans financiers (pour l'entreprise) que sanitaire. La substance toxique peut se retrouver dans un échantillon en très faible quantité (de l'ordre du PPM ou peut être moins) pour le souillé et provoqué des intoxications graves (c'est le cas de l'arsenic, des cyanures, des résidus de pesticides...).

C'est alors qu'à travers le monde, le contrôle toxicologique des aliments (produits alimentaires) a pris le dessus sur les autres contrôles. Or dans la quasi totalité des laboratoires nationaux il n'est presque pas mentionné. C'est alors et dans le but de mettre en évidence les différentes valeurs d'appréciation de la qualité toxicologique que nous nous sommes intéressé au contrôle des laits en poudre (reconstitué).

Les résultats d'analyses toxicologique des laits infantile et adulte ont révélé que :

-Le taux de plomb dans les différents échantillons (France lait, Bingo, Nursie I et Nespray) est significatif comparés à la norme en vigueur fixée entre 2 et 30 $\mu\text{g/l}$ (anonyme Internet 2002) Ce taux est très élevé dans le lait matines, il atteint 200 $\mu\text{l/l}$.

Il est difficile d'expliquer cette contamination si ce n'est un passage accidentel lors des procédés de fabrication du lait. En effet, une telle contamination du lait a été clairement signalé par la littérature. Cependant la présence du métal dans l'eau est fréquente (Testud , 1998, Conso, 1991)

C'est l'eau ou le lait cru qui pourrait expliquer la non conformité, du lait matines.

Notre étude montre également une forte présence des nitrates dans les différents laits analysés. Or la réglementation exige leur absence absolue dans le lait. La source de nitrates est généralement agricole ou les engrais et les pesticides passent dans le lait cru. En effet, les nitrates sont solubles dans la matière grasse (Joncour (G), 1996) et c'est ce qui explique leur effet cumulatif et toxique chez le consommateur. Cette accumulation est plus importante chez l'enfant que chez l'adulte, ce qui explique le danger de ces substances chez cette frange de population. Il faut souligner que même si la réglementation est sévère en ce qui concerne les nitrates dans le lait, il a été signalé ,par plusieurs auteurs leur présence dans ce produit alimentaire. L'analyse de lait de la région de Constantine en 1991 a

montré la présence de différents pesticides (DDI, HCH, parathion...) ; un autre rapport a révélé la contamination du lait(crue ou sec) par les pesticides (D.G.AL, 1996).

L'acidité et l'alcalinité des laits analysés sont dans les normes. Elles varient entre 11 et 15°D pour la première et entre 0,44 Meq et 1 Meq pour le TAc et le TA.

V. Conclusion

Notre travail a visé plusieurs objectifs : montrer l'importance et la nécessité du contrôle toxicologique des produits alimentaires en générale et des laits en poudre en particulier permettant ainsi d'assurer une meilleure protection du consommateur.

Et montrer l'importance d'une bonne maîtrise des techniques de ces contrôles qui sont laissés à l'abondant par les laboratoires d'analyses.

Les résultats d'analyses toxicologiques et physico-chimiques des laits analysés s'avèrent conformes aux normes réglementaires a l'exclusion du taux élevé en plomb dans le lait matines et des traces de nitrates dans les laits adultes.

Étant donné que le lait est un aliment indispensable et qu'on consomme plusieurs fois par jour, on peut craindre des intoxications par les nitrates à cause de leur caractère cumulatif a long terme.

Enfin, il faut noter que ces résultats restent insuffisants et doivent être complétés par d'autres contrôles tels que le contrôle micro- biologique et ce pour juger de la conformité des laits en poudre mis sur le marché.

Annexe :

Préparation des réactifs :

Solution de Dithizone à 1/40 .

Dithizone	0.05 g
Tetrachlorure de carbone	100 ml
Chloroforme	

Citrate d'ammonium 30%

-sel de citrate d'ammonium	30g
- eau	100 ml

Solution de plomb :

Solution mère à 100 µg/ml

Nitrate de plomb	80 mg
Acide nitrique	25 ml

Solution fille à 2 µg/ml (1/50)

Solution mère à 100 µg/ml

Eau	500ml
-----------	-------

Mélange minéralisant :

4 V H₂SO₄ + 1 V HNO₃ (Purs)

Solution de Cyanure :

KCN	20 g
Eau	100 ml

Réactif sulfophénique 1%

Phénole	12 g
Acide sulfurique	78.65 g

Solution mère étalon de nitrate à 1 g/l

Nitrate de potassium	163 mg
Eau distillée	q.s.p 1000 ml

Solution fille étalon à 0.1

Solution mère étalon à 1g/l	10 ml
Eau distillée	q.s.p 100 ml

Solution alcoolique de phénolphtaléine à 1 %

Phénolphtaléine	1 g
Alcool 95°	100 ml

Solution d'hydroxyde de sodium (N/9)

Hydroxyde de sodium en pastille	4.4 g
Eau distillée	1000 ml

Phénolphthaléine à 5%

Acide sulfurique (N/10)

Méthyle orange

Acide sulfurique (N/50)

Bibliographie

- 1) **AFRI, S., KHELIL.M, LAMZERI, D**
Contrôle de la qualité physico-chimique du lait.
Mémoire de D.E.U.A , contrôle de qualité Jijel 2001.
- 2) **BOUNAIL, R., KEHILA, C**
Analyse toxicologique et chimique de l'eau d'alimentation de la ville de Jijel.
Ingénieur de chimie analytique. Jijel 1997.
- 3) **BOURNAZ, C.**
Les niveaux du plomb et du Mercure dans le lait.
Mémoire d'Ingénieur (Constantine, 1982)
- 4) **GUENOUNE, S**
Etude de l'influence hématologique du plomb sur une population de jijel.
Mémoire de D.E.S. , Constantine, 2000.
- 5) **FRANK, C, Lu -**
Toxicologie – Données générales, procédure d'évolution, organes cibles,
Evaluation du risque, Edition MALOINE (Paris), 1992
- 6) **JONCOUR (G)**
Sécurité du lait et eau d'abreuvement, colloque UP JOHN.
«Qualité du lait » Rennes 1996.
- 7) **LECOQ, R,**
Manuel d'analyses alimentaires et d'expertises usuelles.
Edition DOIN (Paris), 1965.
- 8) **LUQUET M,**
Lait et produits laitiers, vaches, brebis et chèvres.
Les laits de la mamelle à la laitière, édition (paris) 1985
Lavoisier, technique et documentation.
- 9) **RODIER, J-**
Analyse de l'eau (eau naturelle, eaux résiduaires, eau de mer)
Edition. DONO (Paris), 1984.



10) **VEISSEYR.**

Technologie du lait, constitution, récolte, traitement et transformation du lait.

Edition, la maison rustique (Paris), 1979.

11) **R. CASTAGNOU et Ch. GUYOT JENNIN**

Traité de biologie appliquée (Tome VII –Toxicologie industrielle, médicamenteuse et agricole) édition. Maloine 1969

12) **D.G .Al :plan de surveillance de la contamination des produits laitiers par les pesticides organochlorés et les P.C.Bs, 1996 Annex IV.**

13) **Intoxication par le plomb.**

www.santé.ujf-grenoble.fr/santé/TDMcorpus/Q143.

14) **avant projets de normes et textes apparentes à l'étape 5**

www.FAO.org/docrep/w5979Foa.htm

15) **Maitre Anne**

Intoxication par le plomb dans TESTUD.F. Pathologie toxique en milieu de travail, Paris, ESKA, Lacassagne, 1998, 2^{ème} édition 447 P.

16) **Journal Officiel de la république Algérienne Démocratique et populaire N°69 Article 3 du 27.10.1993.**

نظرا للأهمية التي يحتويها الحليب لتغذية الإنسان سواء الطفل أو للفرد
المسن تعتبر المراحل التشريعية و القانونية احسن طريقة لتطبيق مراقبة الجودة,
و هذا لا يمكن في المراقبة الميكروبيولوجية و الفيزيو كيميائية فحسب بل كذلك في
المراقبة السمية بهدف حماية صحة المستهلك من المواد السامة التي يمكن ان
يحتويها المنتج النهائي.

مع ذلك فان الكثير من المخابر لا تعطي اهمية كافية للتحاليل السمية فلهذا
أودينا أن نحقق هذا العمل من أجل الأبراز ببعض الطرق للمراقبة السمية لبعض

انواع الحليب الجاف (Nespray, Matines, Bingo)

(F.lait, guigose, Nursie1, Nursie2

من بين المعايير التي قمنا بها هناك : تركيز الرصاص ,تركيز النترات, الحموضة,
القلوية,

- النتائج بينت ان تركيز الرصاص في جميع العينات معدا حليب Matines الذي
تركيزه كبير كانت متماشية مع المقاييس الدولية بينما تراكيز النترات لاحظنا وجود
الآثار التي يمكن ان تكون سبب تسمم على المدى الطويل.



NOM	PRENOM	Date de soutenance: Juin 2002
MAKHOLOUF	Rania	
BENSALAH	Farah	
BOUNAMOUS	Moufida	Encadreur : LAHOUEL Mesbah

DOSAGE DU PLOMB ET DES NITRATES DANS LE LAIT EN POUDRE

Résumer :

Vu L'importance et l'intérêt que porte le lait pour l'alimentation humaine aussi bien pour l'enfant que pour les adultes. Les procédés législatifs et réglementaires sont la meilleur démarche pour rendre obligatoire l'application du contrôle de la qualité, non seulement le contrôle microbiologique et physico-chimique, mais aussi le contrôle toxicologique dans le but de protéger et promouvoir la santé du consommateur des produits toxiques introduits accidentellement dans le produit mis sur le marché.

Cependant ; beaucoup de laboratoires n'accordent pas l'intérêt suffisant aux analyses toxicologiques, c'est pourquoi nous avons réalisé un travail pour mettre au point les méthodes de contrôle toxicologique de certains laits en poudre (Nespray, Martines, Bingo, France lait, Guigose, Nursiel, NursielII) parmi les paramètres que nous avons vérifié; la concentration du plomb, la concentration des nitrates, l'acidité titrable, le titre alcalimétrique et le titre alcalimétrique complet.

Les résultats ont révélé que les concentrations du plomb dans tous les échantillons à l'exclusion du lait matines-taux élevé- ont été conformes aux normes, quant aux concentrations en nitrates, nous avons remarqué la présence des traces qui pourront être sujet d'intoxication à échéance du fait du caractère cumulatif de ces derniers.

Mots clés :

Lait, contrôle toxicologique, consommateur, plomb, nitrates-qualité.

Abstract:

Since, milks is very important for the feeding of human beings in general adults a young children; the legislative procedures are very adequate to make the application of the control of quality obligatory: Not only the microbiological and physicochemical controls; but also the toxicological control wader to protect and improve the hearth of the consumer of toxic products introduced accidentally the available products in the market.

However; many laboratories don't give a sufficient interest to the toxicological analysis. This is why are worked on the methods the toxicological control of milks in powder (poudre) (Nespray...etc) Among the parameters which are verified (checked): the concentration of sinker (plomb) and the concentration of nitrate, the acidity....

The results revealed that the concentration sinker in most of the samples (échantillons) except Martines were consistent to the standard (normes).

Concerning the concentrations in nitrate we noticed the presence of traces, which can cause intoxication.

Key wads:

Milk, Toxicological control, consumer, sinker, nitrate quality.