

**VERS UNE FIABILITÉ AMÉLIORÉE DE LA DÉTERMINATION DE
(NANO)PARTICULES DE TiO₂ PAR « SINGLE PARTICLE INDUCTIVELY
COUPLED PLASMA-MASS SPECTROMETRY »: APPLICATION À LA
CARACTÉRISATION DES ALIMENTS ET AUX ÉTUDES DE MIGRATION**

**TOWARDS IMPROVED RELIABILITY IN THE DETERMINATION OF TiO₂
(NANO)PARTICLES BY SINGLE PARTICLE INDUCTIVELY COUPLED PLASMA -
MASS SPECTROMETRY: APPLICATION TO FOOD CHARACTERISATION
AND MIGRATION STUDIES**

Thèse de Isabel **BASTARDO-FERNÁNDEZ**¹

Analysée par Douglas **N. RUTLEDGE**²

Co-Directeurs de thèse : Petru **JITARU**, Paola **FISICARO**

Co-encadrantes de thèse : Rachida **CHEKRI** & Johanna **NOIREAUX**

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de sécurité des aliments (LSAI) de l'Agence nationale de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) et le Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE).

Il traite de la question scientifique de la caractérisation en taille et en concentration des nanoparticules (NPs), en particulier le TiO₂ (E171).

Dans la première partie, Isabel BASTARDO-FERNÁNDEZ décrit le dioxyde de titane, ses propriétés et usages, et les enjeux découlant de son possible transfert vers des aliments.

Le chapitre suivant présente les approches analytiques pour la caractérisation de (nano)particules de dioxyde de titane, en particulier la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif en mode particule unique (spICP-MS). L'intérêt de cette technologie étant qu'elle permet de déterminer la concentration (jusqu'à des niveaux de ng L⁻¹) et taille (de ~ 30 à 900 nm) des particules individuelles dans des suspensions hautement diluées en utilisant une résolution temporelle élevée et un temps d'acquisition très court. Il a été nécessaire d'étalonner le système et vérifier son efficacité au moyen de suspensions de NP d'or et de solutions d'or et de titane sous formes ioniques.

¹ Thèse de doctorat pour obtenir le grade de docteur de l'École nationale vétérinaire d'Alfort, Spécialité : Chimie, Agriculture, Alimentation, Biologie, Environnement et Santé (ABIES), préparée dans le Laboratoire de sécurité sanitaire de l'alimentation, de l'environnement et du travail (Anses) et le Laboratoire national de métrologie et d'essais (LNE), soutenue et présentée le 07 mars 2024.

² Correspondant associé de l'Académie d'agriculture de France, section 8 « Alimentation humaine ».

Afin de valider la méthode il a été nécessaire d'identifier et caractériser les paramètres métrologiques pouvant interférer avec les mesures et les calculs. Ces paramètres ont été réunis dans un diagramme de Ishikawa qui a servi pour estimer les incertitudes de mesure.

Le troisième chapitre qui décrit la caractérisation et quantification de NPs de TiO₂ dans des systèmes alimentaires modèles a été publié dans « Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy ».

Ceci a nécessité l'optimisation de la préparation des échantillons ainsi que la méthode d'introduction dans l'appareil. L'efficacité de la méthode pour la détermination de la taille des particules et pour les mesures quantitatives a été démontrée. Il est à souligner que l'incertitude de mesure et les limites de détection (LOD) ont également été calculées.

Le quatrième chapitre étudie la migration des NPs de TiO₂ des emballages vers des modèles d'aliment (éthanol à 50%, et acide acétique à 3%), au moyen du système et de la procédure mis au point dans le troisième chapitre. Des emballages de polypropylène avec et sans ajouts de TiO₂ ont été utilisés soit comme contenant, soit découpé pour simuler un emballage dégradé ou endommagé. Les résultats ont montré que le système est capable de détecter et d'évaluer de très faibles quantités de particules libérées dans les études de migration. La quantité de TiO₂ transférée est inférieure au LOD dans le cas des contrôles (sans ajouts de TiO₂) et plus élevée pour l'éthanol dans l'autre cas.

L'étude de la migration de TiO₂ à partir de vrais contenants pour produits laitiers et dans des conditions normales d'utilisation a montré que la migration des NPs de TiO₂ de cet emballage vers les produits laitiers pendant le stockage devrait être négligeable.

Les éléments du cinquième chapitre, portant sur l'étude des NPs de TiO₂ dans des produits alimentaires commerciaux, en vue d'évaluer la faisabilité de la méthode dans le cas de matrices alimentaires réelles, a été publié dans « Food Additives and Contaminants: Part A ». Cette étude a fourni les quantités totales de Ti dans une large gamme d'aliments, ainsi que les tailles et quantités des (nano)particules de TiO₂.

Le dernier chapitre, particulièrement méthodologique, vise à évaluer l'incertitude de l'approche spICP-MS pour la caractérisation des NPs de TiO₂. Un outil de traitement des données spICP-MS a été développé avec une interface graphique permettant de visualiser les données de l'échantillon afin de choisir le seuil de détection des particules et pour améliorer les distributions d'intensité des NPs, ainsi que les distributions de taille des NPs dans l'échantillon.

Ce travail de thèse important est d'une grande originalité. Isabel BASTARDO-FERNÁNDEZ a réalisé, avec rigueur et réflexion, une quantité impressionnante de travail instrumental, analytique et métrologique.

Pour ces raisons, il est justifié que l'analyse de la thèse de Isabel BASTARDO-FERNÁNDEZ figure sur le site et dans le Mensuel de l'Académie d'agriculture de France, à titre de valorisation de ces travaux.