

## **Choix du broyeur**

### **en vue de l'analyse d'éléments en traces dans les plantes**

*Sarah Desalme<sup>1</sup>, Thierry Dalix<sup>1</sup>, Patrice Soulé<sup>1</sup>, Dominique Orignac<sup>1</sup>, Mireille Barbaste<sup>1</sup>*

**Résumé :** *De nombreux types de broyeurs sont disponibles sur le marché pour réaliser le broyage de végétaux : broyeurs à couteaux, à fléaux, centrifuges, oscillo vibrants... Certains sont vendus comme étant non – contaminants en métaux. Afin de savoir quels sont les risques de contamination pris en fonction de la nature de l'échantillon à broyer et du broyeur considéré nous avons décidé de faire un essai systématique. Nous avons testés 12 broyeurs avec trois types d'échantillons végétaux de texture et de capacité abrasive différentes (molinie, grain d'orge, feuille de cerisier). Les éléments analysés sont Al, B, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, P, K, Zn, Cd, Cr, Pb. Des enrichissements de 100 à plus 1000 %, par rapport au broyeur témoin ont été constatés pour certains éléments (Cr, Ni, Co).*

**Mots clés :** Analyse, broyeurs, contamination, éléments en traces, plantes

### **Introduction**

A partir du moment où une plante est prélevée, jusqu'à l'édition finale des valeurs de concentration, un échantillon pour analyse va subir plusieurs transformations : séchage broyage, prise d'essai, minéralisation, mise en solution : au cours de chacune de ces transformations, l'analyste ne doit pas le contaminer et doit éviter toute perte d'analytes. Le broyage est donc une étape critique de la préparation de l'échantillon pour analyse. L'échantillon doit atteindre une granulométrie suffisante pour d'une part faciliter l'homogénéisation de l'échantillon et permettre une prise d'essai représentative (Masson, 2005) et d'autre part faciliter l'attaque de l'échantillon par des acides ou des oxydants. Le choix d'un type de broyeur dépend, dans un premier temps, de la nature du végétal à broyer (grains, tiges, racines). Les modes de broyages proposés ainsi que les dimensions des cuves de broyeurs devront être adaptés. Il existe une grande variété de broyeurs : à couteaux, à marteaux, à fléaux, oscillo-vibrants, planétaires, centrifuges (Markert, 1995). Le deuxième critère de choix est la facilité d'utilisation et d'entretien du broyeur : ainsi le nettoyage du broyeur doit être facile pour optimiser le temps de manipulation et limiter les risques de contaminations entre deux échantillons. Enfin, le dernier critère de choix est l'inertie du broyeur vis-à-vis de l'échantillon. Le broyeur ne doit pas enrichir l'échantillon en analytes. Souvent les fabricants proposent, pour un même type de broyeur, deux configurations : une configuration « tout inox » et une configuration « non contaminants en métaux ». L'inox est alors remplacé par divers types de matériaux qui pour la plupart sont en céramiques (carbure de tungstène, oxyde de zirconium) ou en métaux non recherchés (titane). Des solutions combinées peuvent être proposées (cuve en inox, tamis en titane et couteaux en carbure de tungstène). Il devient alors difficile de faire un choix éclairé. S'il existe des articles scientifiques traitant des performances des broyeurs en termes de taille de particules et d'homogénéité de l'échantillon (W.P.C Santos *et al*, 2008), il y a peu de données sur les

---

<sup>1</sup> US1118 USRAVE – INRA, F-33883 Villenave d'Ornon Cedex

☎ 05 57 12 23 98

✉ [barbaste@bordeaux.inra.fr](mailto:barbaste@bordeaux.inra.fr)

contaminations apportées par les broyeurs. On notera l'étude d'Allan *et al*, (1999) qui étudie deux broyeurs sous plusieurs configurations. Notre travail se propose de tester 12 broyeurs différents et d'évaluer le risque de contamination d'échantillons végétaux en éléments minéraux.

## **1 Description du matériel et des méthodes**

Les méthodes employées sont validées selon la norme NF T 90-210 et font l'objet d'une accréditation par le COFRAC (portée disponible sur [www.cofrac.fr](http://www.cofrac.fr)).

### **1.1 Matériels**

Un ICP-AES Iris Intrepid (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, USA) équipé d'un nébuliseur ultrasonique U-5000AT+ (CETAC, Omaha Nebraska, USA) a été utilisé pour l'analyse de Cd, Co, Cr, Mo, Ni, Pb sur les échantillons végétaux. Un ICP-AES Vista Pro (Varian, Mulgrave, Victoria Australie) équipé d'un nébuliseur V-Groove a été utilisé pour l'analyse d'Al, B, Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, P, K, Na, Zn sur les échantillons végétaux. Les deux ICP-AES possèdent une torche comprenant un tube injecteur en quartz de 2,3 mm de diamètre. Les méthodes employées ont été décrites par ailleurs (Masson *et al* 1999)

Les pesées et corrections d'humidité ont été faites grâce à une balance sous contrôle métrologique (Mettler Toledo S.A., Viroflay, France) et une étuve sous contrôle métrologique à  $103 \pm 5^\circ\text{C}$ .

Les minéralisations ont été réalisées grâce à un four à moufle Termolyne 30400 (Memmert, Schwabach, Allemagne), une plaque chauffante Ceran 500 (Schott, Mainz, Allemagne), des filtres sans cendre n°40 Whatmann (Whatman International Ltd, Maidstone Kent, RU). Les fioles de 100 ml utilisées sont de classe A. Toute la verrerie de laboratoire employée (fioles de 100 ml, éprouvettes graduées, entonnoirs en polypropylène, bouchons en polypropylène) a été, avant d'être utilisée, mise à tremper dans des bains d'acide nitrique à 10 %, puis rincée à l'eau bi-permutée distillée, et enfin mise à sécher à l'abri de la poussière. Les pissettes en polypropylène sont à usage exclusif d'eau bi-permutée et distillée dans le laboratoire et sont utilisées pour l'ensemble des essais accrédités.

### **1.2 Solutions/Solvants**

Les minéralisations et mise en solution ont été faites avec de l'acide nitrique concentré à 65 % (Baker Analyzed, Deventer, Hollande) et de l'acide fluorhydrique à 48 % (Baker Analyzed, Deventer, Hollande)

Les solutions d'étalonnage des appareils ont été réalisées par pesée à partir de Titrisols (Merck S.A., Fontenay sous bois, France).

L'eau utilisée pour l'ensemble des préparations de solution étalon et d'échantillon est de l'eau bi-permutée distillée de résistivité contrôlée et supérieure à  $0,6\text{M}\Omega$ .

### **1.3 Minéralisation et mise en solution**

Dans une capsule en porcelaine, 1g de poudre de végétal sec est pesé et mis à calciner dans un four à moufle à  $480^\circ\text{C}$  pendant 5 h. On ajoute 5 ml d'acide nitrique concentré aux cendres recueillies et évaporés à sec. On ajoute 5 ml d'eau distillée dans les capsules et on évapore à sec. Le minéralisat est mise en solution dans 5 ml d'acide nitrique 7,22 N. La solution

obtenue est filtrée sur filtre sans cendre et recueillie dans une fiole jaugée de 100 ml. Le filtre est recueilli dans une capsule en céramique et est calciné dans un four à moufle à 550°C pendant 2 h. Les cendres sont transférées dans une capsule téflon. 5 ml d'acide fluorhydrique concentré sont ajoutés aux cendres recueillies et évaporés à sec. 5 ml d'acide nitrique concentré sont ajoutés dans les capsules et évaporés à sec. 5 ml d'eau distillée sont ajoutés dans les capsules et évaporées à sec. Le minéralisât est mise en solution dans 5 ml d'acide nitrique 7,22 N. La solution obtenue est filtrée sur filtre sans cendre et recueillie dans la fiole jaugée contenant déjà la solution issue de la 1<sup>ère</sup> étape de la minéralisation. La fiole jaugée est complétée à 100 ml avec de l'eau distillée.

#### **1.4 Echantillons de référence**

La qualité de l'analyse a été contrôlée par l'utilisation d'échantillons de référence de laboratoire V463 (Maïs) créés à l'USRAVE avec l'aide du BIPEA et par l'utilisation de blancs de préparation. Les valeurs de concentration mesurées pour les blancs sont retirées des valeurs de concentration des échantillons inconnus.

#### **1.5 Broyeurs testés**

##### **1.5.a Description des broyeurs**

Douze broyeurs ont été testés représentant neuf références. La description des broyeurs est donnée dans le **tableau 1**. Les essais se sont répartis sur plusieurs mois. Tous les échantillons ont été broyés pour obtenir une poudre de granulométrie maximale de 0,5 mm. Quatre broyeurs M20 ont été testés : 2 ont été mis en service en 1998 et 1999 et 2 en 2008. En plus de leur nom commercial, ils sont identifiés dans le reste du document par un numéro complémentaire (45, 46, 176, 177). De même 2 broyeurs SK1 appelés dans le reste du document SK1 gris et SK1 bleu, ont été testés.

Nom	Type broyeur	Fabricant	Partie en contact avec l'échantillon	Matériaux
MM 2000	Oscillo - vibrant	Retsch	Bol et billes	Oxyde de zirconium
SM 2000	Couteaux	Retsch	Couteaux Plaquettes Tamis Porte et rotor	Acier : 1.1740 WC : SCMT 150512 P40 Acier : 1.0353 Acier : 1.0580
ZM100	Centrifuge	Retsch	Rotor Tamis Couvercle Réceptacle	Titane : RT 20 DIN 17862 Titane : RT 12 DIN 17862 Plastique Inox : 1.4301
ZM1	Centrifuge	Retsch		
SK1	Marteaux	Retsch	Trémie Tamis Cuve Marteaux Réceptacle	Aluminium : 239 Inox Acier : 0.6020 Acier : 1.2080 Acier : 1.4301
M20	Couteaux Moulin à café	IKA	Cuve, couvercle Couteaux	Acier : AISI 304 WC1
A10	Couteaux Moulin à café	IKA	Cuve, couvercle Couteaux	/ WC2
MF10	Couteaux	IKA	Cuve / couvercle / tamis Couteau Rotor	Acier : AISI 304 Acier : AISI 440B Acier : AISI 316L
Polymix	Fléaux	Kinematica	/	

*Retsch = Retsch, Düsseldorf, Allemagne ; IKA = IKA® Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Allemagne, Kinematica = Kinematica AG, Lucerne, Suisse*

**Tableau 1 : description des broyeurs**

### 1.5.b Matériaux des broyeurs

Les compositions données dans les **tableaux 2, 3 et 4** proviennent des informations fournies par les fabricants. Ces informations sont de qualité inégale : composition complète et détaillée dans le cas de Retsch, type de matériaux pour IKA (AISI 304 par exemple).

**Oxyde de zirconium = ZrO<sub>2</sub> à 97 %**

*Remarque : cette valeur correspond aux données techniques fournies par Retsch à l'achat en 1996. Depuis, Retsch donne des informations plus complètes sur la composition des matériaux de ses broyeurs actuels. L'oxyde de zirconium actuellement utilisé pour la fabrication des cuves et billes du MM2000 contient 94,5 % de ZrO<sub>2</sub>, 5,2 % de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et moins de 0,3 % d'oxydes de silicium, magnésium, calcium, fer, sodium et potassium.*

**239** = Al 87,3 %, Mg 0,5%, Fe 0,5 %, Si 11 %

### Carbure de tungstène

Type/Élément	TiC/TaC	WC	Co
SCMT 150512 P40	11	77,5	11
WC1	/	86,5	13,5
WC2	/	86	14

**Tableau 2 : composition en % des carbures de tungstène**

## Aciers

	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	N	Mo
1.1740	98,008	0,65	0,4	0,8	0,035	0,035					
0.6020	93,6	3,65	1,8	0,55	0,3	0,1					
1.2080	84,89	2,2	0,4	0,45	0,03	0,03	12				
1.0353	99,093	0,1		0,4	0,025	0,025			0,35	0,007	
1.0580	98,97	0,22	0,55	1,6	0,05	0,05					
1.4301	66.805	0.07	1	2	0.045	0.03	19,5	10,5		0.11	
1.4034	83-85	0,42-0,5	1	1	0,045	0,03	12,5-14,5				
AISI 304	66-71	0,08	1	2	0,045	0,03	18-20	8-10,5			
AISI 316L	65-71	0,03	1	2	0,045	0,03	16-18	10-14			
AISI 440B	78-80	0,75-0,95	1	1	0.04	0.03	16-18				0,75
inox	77,3		1	2			18	2,5			

**Tableau 3** : composition en % des aciers

## Titane

Type/Élément	Fe	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	Ti	Co
RT 20 DIN 17862	0,1	0,3	0,07	0,013	99,437	0,08
RT 12 DIN 17862	0,2	0,1	0,05	0,013	99,557	0,08

**Tableau 4** : composition en % des alliages de titane

### 1.6 Description des essais

Trois végétaux ont été broyés avec chacun des broyeurs : la molinie (*Molinia caerulea*), la feuille de cerisier (*Prunus avium*), les grains d'orge (*Hordeum vulgare*). La molinie a été choisie car c'est un végétal riche en silice (0,9 % à 3,1 %) et particulièrement abrasif (Bartoli *et al*, 1978). Pour comparaison, la teneur en silice de la feuille de cerisier et du grain d'orge sont respectivement de l'ordre du dixième de gramme par kilogramme (Le tacon *et al*, 1973 ; Van Dijk *et al*, 2000) et de l'ordre du milligramme par kilogramme (Ma 2008). La feuille de cerisier et les grains d'orge représentent les matrices les plus analysées dans notre laboratoire (feuilles d'arbres et grains).

#### 1.6.a Constitution des échantillons

Du fait de la différence de culture, de volume de masse et de forme de chacun des végétaux choisis pour l'essai, trois méthodologies adaptées ont été employées. Tous les grains d'orge proviennent de la même parcelle. La totalité de l'échantillon a été séché à l'étuve et homogénéisé. Environ 35 g ont été prélevés pour faire chacune des répétitions pour chaque broyeur. La totalité de la molinie provient de la même parcelle. La totalité de l'échantillon a été séché dans une étuve. Puis, l'échantillon a été coupé avec des ciseaux en céramique et homogénéisé. Environ 5 g ont été prélevés pour chaque répétition pour chacun des broyeurs. Toutes les feuilles de cerisier proviennent du même arbre. La totalité de l'échantillon a été divisé en 8 (c'est-à-dire une pour chaque répétition). Chaque sous échantillon a été séché à l'étuve. Chaque sous échantillon a été écrasé à la main (en utilisant des gants non contaminants non poudrés en vinyle) puis homogénéisé. Environ 10 g de feuilles écrasées ont été échantillonnées dans chaque sous échantillon pour chacun des broyeurs.

### 1.6.b Broyeurs testés pour chaque matrice

Tous les broyeurs n'ont pas pu être testés pour chacune des trois matrices. Ainsi, les broyeurs M20(176) et M20(177) mis en services à la fin de l'étude n'ont pu être testés que sur la feuille de cerisier. De même, le ZM1 a été sorti de l'inventaire après l'essai sur la molinie et n'a pas été utilisé pour les essais feuille de cerisier et grain d'orge. Enfin, certains broyeurs ne sont pas adaptés pour broyer des grains (Polymix, MF10, SK1, SM2000) et n'ont pas été utilisés pour l'essai sur les grains d'orge. Le **tableau 5** répertorie les essais réalisés.

Chaque essai a été répété 8 fois.

Broyeur	Molinie	Cerisier	Orge
MM 2000			
SM 2000			
ZM100			
ZM1			
SK1 gris			
SK1 bleu			
M20 (45)			
M20 (46)			
M20 (176)			
M20 (177)			
A10			
MF10			
Polymix			

**Tableau 5** : description des essais

## 2. Résultats

Le broyeur MM2000 oscillo - vibrant possède une cuve et des billes en oxyde de zirconium. Dans ce broyeur, l'échantillon est en contact avec un unique matériau. De plus, comme nous l'avons vu précédemment, ce matériau est celui qui est le plus pauvre en éléments que nous recherchons (moins de 0,3 % d'oxydes de silicium, magnésium, calcium, fer, sodium et potassium). Il a, en conséquence, été choisi comme référence.

### 2.1 Traitement des résultats

Les 8 répétitions par broyeur et par matrice ont permis de calculer une concentration moyenne, un écart type et un écart type relatif pour chacun des éléments étudiés.

La huitième valeur de concentration pour l'analyse du Pb sur la feuille de cerisier obtenue après broyage avec le ZM100 était une valeur aberrante (cv avec la valeur = 106 %, cv sans la valeur = 11 %), elle n'a pas été utilisée pour réaliser les calculs.

Les valeurs de concentration moyenne trouvée en dessous de la limite de quantification (**tableau 6**) ont été considérées comme non valides et n'ont pas été prises en compte dans la suite de l'étude. Dans le cas du broyeur oscillo-vibrant (pris comme référence dans l'étude), lorsque la concentration mesurée était en dessous de la limite de quantification, la valeur de concentration qui a été utilisée pour les calculs est la limite de quantification.

Un écart relatif a été calculé entre la valeur de concentration mesurée pour chaque broyeur et celle mesurée avec le broyeur oscillo - vibrant. Cet écart est désigné par la suite par le terme « enrichissement » et le symbole E. Ainsi l'enrichissement (en %) pour un broyeur X pour l'élément A est :

$$E(A,X) = ([A]_X - [A]_{\text{oscillo - vibrant}}) / [A]_{\text{oscillo - vibrant}} * 100$$

Elément	LOQ
Al	4,84
Cd	0,25
Ca	12
Cr	0,42
Co	0,07
Cu	0,767
Fe	1,93
Mg	3,18
Mn	2,03
Ni	0,43
P	20,2
K	18,2
Zn	0,721

**Tableau 6** : limite de quantification (LOQ) en mg/kg

## 2.2 Cas du zinc pour la feuille de cerisier

Sur la série de mesure concernant le broyage de feuilles de cerisier (**tableau 7**), la valeur du coefficient de variation de la concentration en Zn est importante (moyenne de 12 %) alors que cette valeur est de respectivement 8 % et 6 % pour la molinie et l'orge. Toujours sur l'essai cerisier, le coefficient de variation obtenu en utilisant le broyeur oscillo-vibrant pris pour référence est de 12 %. Cette valeur est au-delà de l'incertitude de mesure (10 %).

	Molinie				Cerisier				Orge			
	moy	s	cv	E	moy	s	cv	E	moy	s	cv	E
oscillo vibrant	23.7	0.8	4		20.0	2.4	<b>12</b>		25.6	1.5	6	
SM 2000	26	2.2	8	9.8	23.1	1.7	8	15.5				
ZM 100	23.7	1.3	5	-0.3	24.7	2.9	<b>12</b>	23.6	26.0	2.0	8	1.8
A 10	23.8	1.1	5	0.4	22.8	1.9	8	13.8	27.7	1.2	4	8.5
M 20 (45)	23.8	0.9	4	0.1	22.4	2.6	<b>12</b>	11.9	27.5	1.2	4	7.7
M 20 (46)	23.2	0.8	4	-2.2	23.3	2.7	<b>11</b>	16.5	28.5	1.9	7	11.6
SK1 GRIS	32.0	5.8	<b>18</b>	34.8	21.7	3.6	<b>17</b>	8.6				
SK1 BLEU	23.5	2.9	<b>12</b>	-1.1	18.5	1.5	8	-7.3				
MF 10	25.3	3.1	<b>12</b>	6.7	22.7	2.8	<b>12</b>	13.4				
Polymix	26.4	1.7	6	11.1	21.7	2.6	<b>12</b>	8.6				
ZM 1	21.8	1.2	6	-8.3								
M 20 (176)					24.9	4.7	<b>19</b>	24.3				
M 20 (177)					26.9	3.9	<b>15</b>	34.3				
moyenne			8				<b>12</b>				6	

**Tableau 7** : valeurs de concentration en zinc (moy) et écart type (s) en mg/kg, coefficient de variation (cv) et enrichissement (E) en %. n = 8 sauf pour polymix molinie où n=7.

Or, l'échantillon de contrôle a des valeurs équivalentes pour l'ensemble des trois matrices molinie, orge et cerisier (**tableau 8**).

Matrice	Valeurs du V463	
	moy	s
Molinie	62,87	2,29
	59,72	1
Orge	60,84	2,02
Cerisier	60,18	1,6
	59,51	1,5
	61,78	1,1
Valeur cible	61,19 ± 2,78	

**Tableau 8** : valeurs de concentration de l'échantillon de référence V463 moyenne (moy) et écart type (s) en mg/kg pour chaque série d'analyse (2 pour la molinie, 1 pour l'orge et 3 pour le cerisier).

Nous concluons, que l'incertitude sur la mesure du Zn sur la feuille de cerisier est supérieure à l'incertitude liée à l'utilisation des broyeurs. L'emploi de fongicides de la famille des dithiocarbamates ayant comme contre ion du zinc (zirame, zinèbe, mancozèbe) peut entraîner une répartition hétérogène de zinc sur les feuilles. Nous supposons que le cerisier sur lequel nous avons prélevé des feuilles a été traité par un produit de ce type ; en conséquence, les données correspondantes n'ont pas été exploitées par la suite.

### 2.3 Cas de l'aluminium

Dans tous les cas (molinie, cerisier), la concentration obtenue en aluminium est plus forte avec le broyeur oscillo – vibrant. Les valeurs obtenues sont supérieures à la limite de quantification et le coefficient de variation est inférieur à 25 % à l'exception de la mesure sur le cerisier avec le broyeur M 20 (176). En dehors de cette donnée particulière, les données obtenues peuvent être considérées comme valides (**tableau 9**).

Etant donné que la composition des parties du broyeur oscillo-vibrant n'est pas connue avec précision, nous pouvons supposer que l'oxyde de zirconium employé pour la fabrication des cuves et/ou des billes en notre possession contient de l'aluminium. Il faut noter néanmoins, que la valeur absolue de l'enrichissement est, pour tous les broyeurs, faible et dans la plupart des cas inférieure à deux fois l'incertitude de mesure.

	Molinie					Cerisier				
	n	moy	s	cv	E	n	moy	s	cv	E
oscillo vibrant	8	50	2	3		8	97	16	16	
SM 2000	8	50	5	9	1	8	78	5	6	-20
ZM 100	8	44	4	10	-12	8	110	16	14	14
ZM 1	8	29	7	24	-41					
SK1 GRIS	8	44	4	10	-13	8	77	9	12	-20
SK1 BLEU	8	31	4	12	-37	8	83	13	16	-14
M 20 (45)	8	40	3	7	-20	8	89	11	13	-8
M 20 (46)	8	36	2	4	-27	8	89	11	12	-8
M 20 (176)						8	118	48	41	21
M 20 (177)						8	98	11	11	1
A 10	8	41	4	9	-18	8	86	12	14	-11
MF 10	8	46	6	13	-8	8	90	7	7	-7
Polymix	7	44	4	10	-13	8	95	20	21	-2

**Tableau 9** : valeurs de concentration en aluminium (moy) et écart type (s) en mg/kg, coefficient de variation (cv) et enrichissement (E) en %.

#### 2.4. Autres éléments

Les incertitudes de mesure sur l'analyse de l'échantillon sont calculées pour tous les éléments analysés dans l'unité (de l'échantillon séché broyé à l'analyse sur l'instrument de mesure). Elles sont données dans le **tableau 10**. Lorsque la valeur absolue de l'enrichissement était inférieure à deux fois l'incertitude, l'enrichissement a été jugé non significatif. Ainsi, aucun enrichissement significatif n'a pu être constaté pour : B, Ca, Mg, Mn, Mo, Na, K et Pb. Les résultats sont donnés dans le **tableau 10**.

Broyeur	Elément /Matrice	Cd	Cr	Co	Cu	Fe	Ni	P	Zn
SM 2000	Molinie	LOQ	LOQ	ns	LOQ	ns	ns	15	ns
	Cerisier	LOQ	LOQ	1009	ns	ns	ns	ns	ns
ZM 100	Molinie	LOQ	57	150	ns	ns	49	ns	ns
	Orge	LOQ	ns	LOQ	ns	ns	LOQ	ns	ns
	Cerisier	LOQ	LOQ	LOQ	ns	ns	ns	ns	ns
ZM 1	Molinie	LOQ	1552	75	ns	ns	1131	ns	ns
SK1 GRIS	Molinie	LOQ	59	ns	LOQ	ns	128	18	35
	Cerisier	LOQ	LOQ	LOQ	ns	ns	ns	ns	ns
SK1 BLEU	Molinie	LOQ	91	ns	LOQ	ns	100	ns	ns
	Cerisier	LOQ	LOQ	LOQ	ns	52	ns	ns	ns
M 20 (45)	Molinie	LOQ	240	ns	ns	ns	137	ns	ns
	Orge	LOQ	103	LOQ	ns	ns	ns	ns	ns
	Cerisier	LOQ	LOQ	LOQ	ns	ns	ns	ns	ns
M 20 (46)	Molinie	LOQ	949	97	ns	44	479	ns	ns
	Orge	LOQ	140	ns	ns	ns	ns	ns	ns
	Cerisier	LOQ	LOQ	LOQ	ns	ns	ns	ns	ns
M 20 (176)	Cerisier	LOQ	ns	ns	ns	ns	43	ns	ns
M 20 (177)	Cerisier	LOQ	ns	ns	ns	ns	ns	ns	ns
A 10	Molinie	LOQ	2506	171	41	88	1338	ns	ns
	Orge	LOQ	59	LOQ	ns	ns	LOQ	ns	ns
	Cerisier	LOQ	66	263	ns	ns	ns	ns	ns
MF 10	Molinie	LOQ	309	ns	LOQ	ns	178	ns	ns
	Cerisier	LOQ	987	LOQ	ns	37	260	ns	ns
Polymix	Molinie	271	443	ns	LOQ	ns	7720	11	ns
	Cerisier	LOQ	ns	LOQ	ns	ns	115	ns	ns
2 x Incertitude		40	50	60	40	30	40	10	20

**Tableau 10** : enrichissement et incertitude en %.

*Lorsque les valeurs de concentration permettant de calculer l'enrichissement étaient inférieures à la limite de quantification, nous avons noté LOQ dans le tableau. « ns » signifie que la valeur d'enrichissement n'est pas significative*

## 2.5 Discussion

Les enrichissements les plus grands (de 57 à 7720 %) concernent le Cr, et le Ni pour le ZM100, le ZM1, les M20, les SK1, le A10, le MF10 et le Polymix. Ces éléments sont présents dans les aciers qui composent ces broyeurs (1.2080 ; 1.4301 ; 1.4034 ; AISI 304 ; AISI 316L, AISI 440B et inox). La feuille de cerisier, la molinie et le grain d'orge ont des concentrations en Cr et Ni du même ordre de grandeur. Pour l'ensemble des broyeurs à l'exception du MF10, les enrichissements constatés sur les feuilles de cerisier ou les grains d'orge sont moins grands (diminués ou non significatifs) que ceux constatés lorsque de la molinie est broyée. Le caractère abrasif du végétal broyé semble important dans l'enrichissement des échantillons au cours du broyage.

Les enrichissements en Co sont plus modérés (de 97 à 1009 %). Ils ne concernent que les broyeurs ayant des parties en contact de l'échantillon faites de carbure de tungstène ou de titane (SM2000, ZM100, M20, A10). Ces matériaux contiennent du Co dans des proportions différentes (respectivement de l'ordre de 12 et 0,08 %). Cependant, les contaminations restent du même ordre de grandeur (100 %) quel que soit le matériau. Contrairement à l'enrichissement en Cr et Ni, l'enrichissement en Co ne semble pas être lié au caractère abrasif de la matrice à broyer. En effet, des valeurs élevées sont trouvées indifféremment pour la feuille de cerisier ou la molinie.

À la vue de la composition des broyeurs, on aurait pu s'attendre à un enrichissement élevé en Fe. Les trois matrices étudiées ont des compositions en Fe comparables (molinie :  $70,4 \pm 7,4$  mg/kg,  $n = 8$  ; orge :  $34,3 \pm 3,2$  mg/kg,  $n = 8$  ; cerisier :  $110 \pm 6$  mg/kg,  $n = 8$ ). L'enrichissement en Fe est modéré (de 37 à 88 %) et ne semble pas lié au type de matrice broyée.

Par ailleurs, tous les broyeurs ayant des parties en acier contiennent du P dans une proportion de l'ordre de 0,04 %. L'enrichissement en P est faible (de 11 à 18 %) et n'a été constaté que lorsque de la molinie était broyée. Cependant, il est important de noter que P est un élément majeur dans les plantes (concentration de l'ordre du g/kg). L'apport en P est, par conséquent, élevé : de l'ordre de 0,01 g/kg. Ainsi, cet enrichissement est apparent sur la molinie qui est peu concentrée en P ( $0,33 \pm 0,02$  g/kg,  $n = 87$ ) et n'est pas significatif pour l'orge et le cerisier (respectivement  $4,30 \pm 0,04$  g/kg,  $n = 40$  et  $3,67 \pm 0,1$ ,  $n = 96$ ). Une attention particulière devra être apportée lorsque les échantillons broyés ont des concentrations en P faibles.

Un enrichissement en Cu a été constaté uniquement pour un broyeur lorsque de la molinie était utilisée (A10,  $E = 41\%$ ). N'ayant pas d'information sur le matériau constituant la cuve de ce broyeur, nous ne pouvons que supposer que l'alliage contient du Cu.

Un enrichissement en Zn a été constaté uniquement pour un broyeur lorsque de la molinie était employée (SK1 gris, molinie, 35%, concentration en Zn mesurée =  $32 \pm 6$  mg/kg ( $cv = 18\%$ ),  $n = 8$ ). Nous n'avons pas d'information complète sur la composition de ce broyeur. Toutefois, sur l'ensemble des données de composition que nous avons, nous n'avons jamais pu constater l'emploi de Zn pour la réalisation des alliages. Nous n'expliquons pas ce résultat. Il en est de même pour le Cd (Polymix, molinie, 271 %, concentration en Cd mesurée =  $0,9 \pm 0,2$  mg/kg ( $cv = 23\%$ ),  $n = 8$ ).

Enfin, les broyeurs vendus pour être « exempts de métaux lourds » (SM2000 et ZM100) ont montré essentiellement des pollutions lorsque la molinie était employée. Ces pollutions disparaissent avec l'utilisation de matrices plus tendres (grains d'orge ou feuilles de cerisier). Cependant, il est à noter, un risque de pollution en Co par les plaquettes faites en carbure de tungstène, installées à l'extrémité des couteaux sur le SM2000.

Nous avons pu également constater des contaminations en Co et Ni sur des matrices tendres lorsque les broyeurs sont récents (M20 (176), cerisier, 43% Ni et M20 (177), 53% Co) alors que ces contaminations ne sont plus constatées sur des broyeurs plus anciens (M20 (45) et M20 (46)).

## Conclusions et perspectives

Les résultats ont montré qu'un enrichissement de 100 à plus 1000 %, par rapport au broyeur témoin pouvait être atteint pour certains éléments (Cr, Ni, Co). Des contaminations plus modérées ont été constatées pour Cu, Fe et P. Des broyeurs dits « exempts de métaux lourds » se sont avérés contaminants en éléments tel que le phosphore ou le cobalt. L'analyste devra être vigilant lorsqu'il devra broyer des échantillons très peu chargés en ces éléments, car dans ce cas l'enrichissement sera particulièrement élevé.

Une attention toute particulière doit être apportée lors du choix du broyeur. En particulier, il est recommandé de choisir des broyeurs dont les parties en contact avec l'échantillon sont toutes de même composition de façon à limiter le nombre d'éléments pouvant polluer l'échantillon. Un risque subsiste quelle que soit la dureté de l'échantillon broyé pour les pollutions en Co et Fe.

**Remerciements :** Les auteurs remercient Pierre Masson de sa relecture critique de cet article.

## **Bibliographie**

- Allan A.M., Blakeney A.B., Batten G.D, Dunn T.S. (1999) Impact of grinder configurations on grinding rate, particle size and trace element contamination of plant samples, 30 (15&16): 2123-2135
- Bartoli F., Soucher B. (1978) Cycle et rôle du silicium d'origine végétale dans les écosystèmes forestiers tempérés, Ann. Set. forest., 35 (3) : 187-202
- Le Tacon F., Toutain F. (1973) Variations saisonnières et stationnelles de la teneur en éléments minéraux des feuilles de hêtre (*fagus sylvatica*) dans l'Est de la France, Ann. Sci. Forest., 30 (1) : 1-29
- Ma J.F., Higashitani A., Sato K., Takeda K. (2003) Genotypic variation in silicon concentration of barley grain, Plant and soil, 249: 383-37
- Markert B. (1995) Sample preparation (cleaning, drying, homogenization) for trace element analysis in plant matrices, The science of the total environment, 176: 45-61
- Masson P. (1999) Matrix Effects during trace element analysis in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration and pneumatic nebulizer, Spectrochimica acta partB, 54: 603-612
- Masson P. (2005) Sources de variabilité dans l'analyse des végétaux par vaporisation électrothermique-spectrométrie d'émission atomique, Spectratom, 2005, Pau, France
- Masson P., Orignac D., Vives A., Prunet T. (1999) Matrix effects during trace element analysis in plant samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with axial view configuration and ultrasonic nebulizer, Analisis, 27: 813-820
- Santos W.P.C., Hatjes V., Lima L.N., Trigano S.V., Barros F., Castro J.T., Korn M.G.A, (2008) Evaluation of sample preparation (grinding and sieving) of bivalves, coffee and cowpea beans for multi-element analysis, Microchemical Journal, 89: 123-130
- Van Dijk D., Uittenbogaard J., Pellen P.J., Brader A. (2000) International plant analytical exchange annual report 2000, Wepal, Pays-bas
- NF T 90-210, (Mai 2009) Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation initiale des performances d'une méthode dans un laboratoire