



HAL
open science

Sécurité sanitaire des denrées au contact de matériau d'emballage : proposition d'une démarche méthodologique

Amine Kassouf

► To cite this version:

Amine Kassouf. Sécurité sanitaire des denrées au contact de matériau d'emballage : proposition d'une démarche méthodologique. Génie des procédés. AgroParisTech; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban), 2015. Français. NNT : 2015AGPT0006 . tel-04115892

HAL Id: tel-04115892

<https://pastel.hal.science/tel-04115892>

Submitted on 2 Jun 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Doctorat ParisTech

THÈSE EN COTUTELLE

pour obtenir le grade de docteur délivré par

**L'Institut des Sciences et Industries
du Vivant et de l'Environnement
(AgroParisTech)**

Et

L'Université Libanaise

Spécialité : Sciences et procédés des aliments

présentée et soutenue publiquement par

Amine KASSOUF

le 13 Janvier 2015

Sécurité sanitaire des denrées au contact de matériau d'emballage : proposition d'une démarche méthodologique

Directeur de thèse en France : **Violette DUCRUET**

Directeur de thèse au Liban : **Hanna CHEBIB**

Jury

M. Jean-Michel ROGER, Directeur de recherche, IRSTEA, Montpellier
M. Roger LTEIF, Professeur, Université Saint Joseph, Beyrouth
M. Frédéric DEBEAUFORT, Professeur, Université de Bourgogne, Dijon
Mme Juliette STEPHAN, Professeur, Université Libanaise, Fanar
Mme Violette DUCRUET, Ingénieur de recherche, INRA, Massy
M. Douglas N. RUTLEDGE, Professeur, AgroParisTech, Paris
Mme Jacqueline MAALOULY, Professeur, Université Libanaise, Fanar
M. Hanna CHEBIB, Professeur, Université Libanaise, Fanar

Rapporteur
Rapporteur
Examinateur
Examinateur
Directeur
Co-Directeur
Encadrant
Invité

À mes parents et mes frères...

REMERCIEMENTS

Il me sera très difficile de remercier tout le monde car c'est grâce à l'aide de nombreuses personnes que j'ai pu mener cette thèse à son terme.

Je souhaite tout d'abord adresser mes plus vifs remerciements aux membres du jury qui ont accepté de juger mon travail. Je remercie très sincèrement Madame Juliette Stephan, Professeur de l'Université Libanaise, qui m'a fait l'honneur de présider le jury de ma soutenance. Je tiens également à remercier Monsieur Jean-Michel Roger, directeur de recherche à l'IRSTEA de Montpellier et Monsieur Roger Lteif, Professeur de l'Université Saint Joseph, d'avoir accepté de rapporter ce mémoire, me permettant d'améliorer la qualité de mon manuscrit. De même, je remercie profondément Monsieur Frédéric Debeaufort, Professeur de l'Université de Bourgogne de m'avoir fait l'honneur d'accepter de participer au jury en tant qu'examineur. Je les remercie vivement pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce manuscrit ainsi que les efforts qu'ils ont déployés pour participer à ma soutenance.

Je témoigne toute ma reconnaissance et ma gratitude à mes directeurs et co-directeurs de thèse, qui m'ont assuré les meilleures conditions scientifiques et humaines, me permettant de mener mon travail de thèse jusqu'au bout. J'adresse mes plus sincères remerciements à ma directrice de thèse Madame Violette Ducruet, Ingénieur de recherche INRA, qui m'a soutenu tout au long de mon travail. Je la remercie pour sa direction avisée, fidèle et exigeante, sa disponibilité et ses précieux conseils, auxquels cette thèse doit beaucoup. J'ai eu l'honneur et le grand plaisir de travailler avec elle. J'exprime également toute ma gratitude et mon respect à mon directeur de thèse Monsieur Hanna Chebib, Professeur de l'Université Libanaise, de m'avoir guidé et soutenu depuis mes premières années d'études, en passant par mon Master et jusqu'aux trois ans de ma thèse. Je le remercie pour sa patience, sa disponibilité, ses remarques et ses suggestions sans lesquels cette thèse n'aurait pu ni démarrer ni aboutir. J'adresse de même mes plus profonds remerciements à mon co-directeur de thèse Monsieur Douglas Rutledge, Professeur de l'AgroParisTech, d'avoir été constamment à mes côtés. Je le remercie pour ses conseils précieux qui étaient indispensables pour l'avancement de mon travail. J'ai eu l'honneur et le très grand plaisir de pouvoir travailler et échanger avec lui, tant au niveau personnel que scientifique. Je voudrais remercier également ma co-directrice de thèse Madame Jacqueline Maalouly, Professeur de l'Université Libanaise dont la constante présence m'a permis de mener cette thèse dans les meilleures conditions possibles. Je tiens sincèrement à lui

présenter toute mon admiration et ma gratitude de m'avoir introduit à cette science extraordinaire, la chimométrie, ainsi que de m'avoir accompagné depuis mon Master et pendant mes trois ans de thèse.

Cette thèse s'est déroulée dans le cadre d'une collaboration entre l'Université Libanaise et AgroParisTech. J'adresse mes remerciements pour leurs accueils dans leurs structures à Madame Marie-Laure Lameloise, Professeur AgroParisTech et directrice de l'équipe I2MC ainsi que Monsieur Chawki Oscar Saliba, Professeur de l'Université Libanaise et directeur de l'équipe de recherche ER004 « Emballage alimentaire au Liban ». De même j'adresse toute ma gratitude à l'ensemble des personnels de mes deux écoles doctorales ABIES (en France) et l'École doctorale des Sciences et Technologies (EDST) (au Liban), en particulier Madame Irina Vassileva, Madame Corinne Fiers et Madame Zeinab Ibrahim.

Je tiens à remercier l'EDST de l'Université Libanaise, le Conseil National de la Recherche Scientifique au Liban (CNRS) en la personne de Docteur Charles Tabet, l'Agence Universitaire de la Francophonie, l'équipe de recherche ER004 « Emballages Alimentaires au Liban » et l'équipe de recherche I2MC pour leurs soutiens financiers pendant les trois ans de thèse.

Mes remerciements s'adressent également à Docteur Delphine Jouan-Rimbaud Bouveresse, Docteur Estelle Paris, Docteur Sandra Domenek et Docteur Luc Eveleigh pour leur implication dans ce travail ainsi que pour leurs aides précieuses. Je remercie plus particulièrement Professeur Rosette Ouaini qui était à mes côtés pour m'encadrer, me conseiller et me soutenir pendant toutes ces longues années d'études. Elle était la première à m'introduire dans le monde de la recherche scientifique et elle a tenu à ce que je puisse atteindre la fin du parcours.

Je tiens à remercier les entreprises PETCO et Al Rabih qui nous ont permis de visiter leurs usines de fabrication d'emballages alimentaires, ainsi que pour les connaissances qu'ils nous ont transmises et les échantillons qu'ils nous ont procurés.

J'ai eu un très grand plaisir d'encadrer trois stagiaires exceptionnelles pendant ma deuxième et ma troisième année de thèse : Mademoiselle Maria El Rakwe, Mademoiselle Beninia Habchi et Mademoiselle Elodie Meyer. Je tiens à les remercier du fond de mon cœur. Je les remercie du dévouement à l'égard de leurs travaux et des excellents résultats que nous avons pu générer ensemble.

J'ai eu la chance pendant ces trois dernières années de travailler au sein de plusieurs équipes de recherches, appartenant à plusieurs établissements et dans deux pays : le Liban et la France. Je remercie tout le monde pour les nombreux moments d'échanges que nous avons pu partager tant sur le plan humain que personnel. A l'équipe ER004 « Emballages Alimentaires au Liban », je remercie Mademoiselle Souha El Khoury et Madame Nisrine Oueidat. A l'équipe I2MC, je remercie Monsieur Cedric Plessis, Monsieur Flavien Lecourtier, Docteur Olivier Vitrac, Professeur Anne-Marie Riquet et Madame Michèle Braz-dos-Santos. A l'équipe IAQA, je remercie Monsieur Yann Padellec, Madame Nathalie Locquet, Docteur Christophe Cordella et Madame Rita Saad. Je remercie également Mademoiselle Samira Zaher, responsable du laboratoire du Docteur Afif Baydoun, Faculté des Sciences, Université Libanaise, Hadath.

Je ne saurais oublier ici de remercier mes collègues ainsi que tous les thésards et stagiaires avec lesquels j'ai partagé des moments inoubliables. Merci du fond du cœur à Alexandre Ruellan, Romulo Salazar, Etzael Espino-Perez, Roberto Castillo, Audrey Gratia, Nguyen Phuong-Mai, Anna Patsioura, Etienne Pluyette, Cécile Courgneau, Nguyen Dinh Nhur Nguyen, Nathalie Hayeck, Layal Al Rayes, Lamice Habib et Sophie Moufawad. Grand merci pour votre aide, votre soutien mais surtout votre amitié.

Mes remerciements les plus profonds vont à mes parents : mon père Fares Kassouf, ma mère Hoda Aoun ainsi que mes deux frères : Béchara et Tarek. Leur soutien, leur présence et leurs encouragements sont pour moi les piliers fondateurs de ce que je suis et de ce que je serai.

Finalement, je remercie le bon Dieu, tout puissant, de m'avoir donné la force pour survivre, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

J'en oublie certainement encore et je m'en excuse. Encore un grand merci à tous pour m'avoir conduit à ce jour mémorable.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES	IV
LISTE DES TABLEAUX.....	XII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XV
LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS	XVIII
INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART	6
1. MATÉRIAUX PLASTIQUES DESTINÉS AU CONTACT DES DENRÉES ALIMENTAIRES	6
1.1. Généralités	6
1.1.1. Définition	6
1.1.2. Position des p-FCMs dans le secteur des matériaux plastiques	7
1.2. Principaux polymères utilisés dans le secteur des p-FCMs.....	8
1.2.1. Les polyéthylènes (PE)	9
1.2.2. Le polypropylène (PP)	11
1.2.3. Le polyéthylène téréphtalate (PET)	12
1.2.4. Le polylactide (PLA)	16
1.3. Les substances volontairement ajoutées aux matériaux plastiques (<i>Intentionally added substances</i> : IAS).....	18
1.3.1. Les monomères, les substances de départ et les auxiliaires de production	19
1.3.2. Les additifs.....	20
1.4. Les substances involontairement ajoutées aux matériaux plastiques (<i>Non-intentionally added substances</i> : NIAS).....	23
1.4.1. Définition	23
1.4.2. NIAS identifiées dans les p-FCMs	24
2. SÉCURITÉ SANITAIRE DES MATÉRIAUX PLASTIQUES DESTINÉS AU CONTACT DES DENRÉES ALIMENTAIRES (P-FCMS)	27
2.1. Interactions entre les p-FCMs et les denrées alimentaires en contact	27
2.1.1. La sorption	28
2.1.2. La perméation	29
2.1.3. La migration.....	30
2.1.4. Principaux facteurs régissant les phénomènes de transfert p-FCMs / aliments	31
2.1.5. Cas de l'huile d'olive	32
2.2. Cadre réglementaire	33
2.2.1. Législation européenne en vigueur	34
2.2.2. Aperçu sur la réglementation internationale	37
2.2.3. Les NIAS dans la réglementation européenne et internationale	38
2.3. Problématique des plastiques recyclés destinés au contact des denrées alimentaires ...	40

3.	MÉTHODES D'ANALYSE DES MIGRANTS POTENTIELS : IAS ET NIAS.....	44
3.1.	<i>Principes généraux</i>	44
3.2.	<i>Analyse des p-FCMs</i>	46
3.2.1.	Méthodes d'analyse basées sur l'extraction du p-FCM	47
3.2.2.	Méthodes d'analyse directe des p-FCMs	51
3.3.	<i>Tests de migration : analyse du simulant/aliment après contact avec les p-FCMs</i>	52
4.	LA CHIMIOMÉTRIE : OUTIL INDISPENSABLE POUR LES TRAITEMENTS DES DONNÉES ISSUES DES MÉTHODES ANALYTIQUES.....	55
4.1.	<i>La planification et l'optimisation des méthodologies analytiques</i>	56
4.2.	<i>Les méthodes d'analyse multivariée</i>	58
5.	SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE, OBJECTIFS ET DÉMARCHES	61
5.1.	<i>Synthèse bibliographique</i>	61
5.2.	<i>Objectifs</i>	64
5.3.	<i>Démarches</i>	65
CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES.....		67
1.	MATÉRIELS	67
1.1.	<i>Matériaux plastiques (p-FCMs)</i>	67
1.2.	<i>Huiles végétales</i>	69
1.3.	<i>Produits chimiques</i>	70
1.3.1.	Solvants.....	70
1.3.2.	Contaminants volatils (BTEXS, phtalates etc.)	70
1.3.3.	Additifs de matériaux plastiques.....	71
1.3.4.	Autres produits chimiques	74
2.	MÉTHODES.....	74
2.1.	<i>Analyse des p-FCMs</i>	74
2.1.1.	Analyse des p-FCMs après extraction	75
2.1.2.	Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier : analyse directe du p-FCMs	89
2.1.3.	Analyse calorimétrique différentielle (differential scanning calorimetry: DSC).....	91
2.2.	<i>Évaluation des interactions p-FCMs / huiles végétales</i>	91
2.2.1.	Tests d'interaction p-FCMs / huiles végétales.....	92
2.2.2.	Évaluation des interactions p-FCMs/huiles végétales : les migrants volatils	94
2.2.3.	Évaluation des interactions p-FCMs/huiles végétales par fluorescence frontale 3D ..	98
2.2.4.	Évaluation des interactions p-FCMs/huiles végétales par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier	100
2.2.5.	Analyses classiques de l'huile : indice de peroxyde et acidité	100
2.2.6.	Quantification de la masse d'huile sorbée dans les p-FCMs	100
2.3.	<i>Méthodes d'analyse multivariée</i>	102
2.3.1.	Exportation et préparation des données	103

2.3.2. Méthodes d'analyse multivariée	105
CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	116
1. ANALYSE DU P-FCM.....	116
1.1. <i>Méthodologies analytiques basées sur l'extraction du p-FCMs</i>	116
1.1.1. Identification des IAS et NIAS volatiles dans le PET par HS-SPME/GC-MS couplée à la PCA, l'ICA et la CCSWA.....	117
1.1.2. Identification des composés semi-volatils dans le PET par extraction solide-liquide couplée à la GC-MS.....	132
1.1.3. Identification des IAS et NIAS non-volatiles dans les PE par LC-MS couplée à l'ICA.....	137
1.2. <i>Méthodologies analytiques basées sur l'analyse directe du p-FCM</i>	153
1.2.1. Identification et quantification des plastifiants dans le PLA par ATR-MIR couplée à l'ICA.....	154
1.2.2. Discrimination des différents matériaux d'emballage plastique par ATR-MIR couplée à l'ICA en vue d'un tri efficace pour leur recyclage.....	174
2. ÉVALUATION DES INTERACTIONS P-FCM / HUILES VÉGÉTALES.....	184
2.1. <i>Évaluation des interactions p-FCMs / huiles végétales : les migrants volatils</i>	185
2.1.1. Étude préliminaire : interaction entre le PET et l'huile de tournesol par HS-SPME/GC-MS couplée à la PCA, l'ICA et la CCSWA	186
2.1.2. Interaction entre les PP, les PLA et l'huile d'olive par HS-SPME/GC-MS couplée à l'ICA.....	192
2.2. <i>Évaluation de l'interaction p-FCMs / huiles végétales par fluorescence frontale 3D couplée à l'ICA</i>	203
2.3. <i>Évaluation de l'interaction p-FCMs / huiles végétales par ATR-MIR couplée à l'ICA</i>	214
3. RÉCAPITULATIF DES MÉTHODOLOGIES DÉVELOPPÉES	220
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	222
1. LES PRINCIPAUX RÉSULTATS	223
2. LES PERSPECTIVES.....	225
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	228
ANNEXE 1.....	256
ANNEXE 2.....	259
ANNEXE 3.....	264
ANNEXE 4.....	273
ANNEXE 5.....	275
ANNEXE 6.....	276
ANNEXE 7.....	277
ANNEXE 8.....	278

LISTE DES FIGURES

Figure 1-1: Répartition des quantités de plastiques par secteur d'application sur le marché européen (<i>PlasticsEurope</i> , 2013).	7
Figure 1-2 : La demande européenne en plastiques selon le secteur et le type de polymère (<i>PlasticsEurope</i> , 2013).	8
Figure 1-3 : Chaînes moléculaires de différents PE (Chomon, 2008).	9
Figure 1-4 : Échelle de densité des PE les plus couramment rencontrés dans le secteur des p-FCMs (PEBD : PE basse densité; PEBDL : PE basse densité linéaire; PEMD : PE moyenne densité; PEHD : PE haute densité) (Hu, Serranti, Fraunholz, Di Maio, & Bonifazi, 2013).	10
Figure 1-5 : Représentations des grandes familles de polypropylène.	11
Figure 1-6 : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphtalique et de l'éthylène glycol (Pennarun, 2001).	13
Figure 1-7 : Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol (Pennarun, 2001).	13
Figure 1-8 : Représentation schématique des phases d'extrusion-injection des préformes : a) le système en position fermée; b) la matière fondue est injectée; c) le moule s'ouvre et la préforme est éjectée (Gupta & Bashir, 2005).	15
Figure 1-9 : Les étapes de l'étirage-soufflage par biorientation (Chevalier et al., 2001).	16
Figure 1-10 : Voies de synthèses pour l'obtention du PLA à haut poids moléculaire [(Lalane, 2010) adaptée de (Auras et al., 2004)].	17
Figure 1-11 : Schéma général de l'inhibition de la thermo- et la photo-oxydation des polymères (Girois, 2013).	21
Figure 1-12 : Principaux transferts entre un p-FCM, l'aliment au contact et l'ambiance de stockage (Vitrac & Joly, 2008).	27
Figure 1-13 : Propriétés barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène des plusieurs p-FCMs (Dury-Brun, Chalier, Desobry, & Voilley, 2007).	30
Figure 1-14 : Règlementation européenne des matériaux destinés au contact alimentaire.	35
Figure 1-15 : Différentes approches adoptées pour l'identification et la quantification des migrants (IAS, NIAS).	45
Figure 1-16 : Schéma pour la mise au point et l'optimisation de méthodes analytiques par l'utilisation des plans d'expériences.	57
Figure 1-17 : La relation entre la complexité de l'échantillon et les dimensions des séparations instrumentales requises [adaptée de (Zeng et al., 2011)].	58
Figure 1-18 : Démarche expérimentale adoptée pour l'analyse des p-FCMs.	65
Figure 1-19 : Démarche expérimentale adoptée pour l'évaluation des interactions p-FCMs/huile d'olive.	66

Figure 2-1 : Représentation schématique de l'extrudeuse à double vis co-rotative utilisée pour la préparation des granulés de PLA plastifiés.	69
Figure 2-2 : Broyeur IKA Labortechnik A10 S2 utilisés pour le cryobroyage des p-FCMs.....	75
Figure 2-3 : Schéma explicatif de la procédure HS-SPME.	77
Figure 2-4 : Schéma annoté de l'échantillonneur automatique « CombiPal » (adaptée de www.kitmondo.com).	80
Figure 2-5 : Couplage TGA/GC-MS utilisé pour l'identification des produits de dégradation thermique des p-FCMs.	81
Figure 2-6 : Schéma du système ASE : extraction accélérée par solvant [adapté de (Dionex, 2010)].	83
Figure 2-7 : (a) Dispositif Kuderna-Danish utilisé pour concentrer les extraits destinés à l'analyse des composés semi-volatils. (b) : Colonne de Snyder.	84
Figure 2-8 : Système LC-MS utilisé pour les analyses en mode FIA.	87
Figure 2-9 : Schéma représentatif du mode de fonctionnement de l'ioniseur <i>electrospray</i> (ESI).	87
Figure 2-10 : Représentation schématique d'un analyseur du type « piège ionique » (Stafford, 2002).....	88
Figure 2-11 : Appareillage ATR-MIR (Bruker Vector 33) utilisé pour les analyses directes des p-FCMs.	90
Figure 2-12 : Appareillage ATR-MIR (Bomem MB100) utilisé pour les analyses directes des p-FCMs.	90
Figure 2-13 : Procédure de l'extraction manuelle des composés volatils à partir des huiles d'olive par HS-SPME.	97
Figure 2-14 : Schéma comparatif entre la fluorescence classique et la fluorescence frontale (Dufour & Frencia, 2001).	99
Figure 2-15 : Chromatogramme GC-FID des esters méthyliques de l'huile d'olive ayant été sorbée dans les p-FCMs.	102
Figure 2-16 : Procédure d'exportation et de préparation des données dans le cas des signaux 2D.	104
Figure 2-17 : Procédure d'exportation et de préparation des données dans le cas des signaux 3D.	105
Figure 2-18 : Schéma explicatif de la méthode CCSWA selon l'implémentation ComDim, adaptée de (Pinto, 2009).	107
Figure 2-19 : Schéma explicatif de la méthode ICA_by_blocks.	111
Figure 2-20 : Représentation des vecteurs de corrélations pour $B=2$, $F_{\max}=10$ et $nF_{\text{opt}}=5$	112
Figure 2-21 : Les « lowest correlations » pour $B=2$, $F_{\max}=10$ et $nF_{\text{opt}}=5$	112
Figure 2-22 : Les « lowest correlations » pour $B=2$, $F_{\max}=10$, $n\text{Rep}=50$ et $nF_{\text{opt}}=5$	113
Figure 2-23 : Représentation « Boxplot » des « lowest correlations » pour $B=2$, $F_{\max}=10$, $n\text{Rep}=50$ et $nF_{\text{opt}}=5$	114
Figure 2-24 : Schéma explicatif de la méthode ICA_corr_y	115

Figure 3-1 : Optimisation de l'extraction des composés volatils du PET par HS-SPME. Surfaces de réponses obtenues pour la réponse : « nombre de pics chromatographiques », pour les facteurs : (a) température et durée d'extraction; (b) durées d'incubation et d'extraction; (c) masse d'échantillon et durée de désorption.	118
Figure 3-2 : Exemples de chromatogrammes TIC obtenus par l'analyse des broyats de granulés, préformes et bouteilles en PET par HS-SPME/GC-MS.	119
Figure 3-3 : Représentation graphique des coordonnées factorielles (<i>scores</i>) des 18 chromatogrammes TIC des échantillons de PET sur PC2 en fonction de leurs coordonnées sur PC1.	120
Figure 3-4 : Contributions factorielles (<i>loadings</i>) selon PC1 des composés volatils du PET. (1): 2-méthyl-1,3-dioxolane; (2): éthylène glycol; (3): toluène; (4): éthylbenzène; (5 et 6): isomères du xylène; (7): nonanal; (8): décanal; (9): phtalate de diéthyle; (10): phtalate de diisobutyle.	121
Figure 3-5 : Corrélations entre les signaux extraits des deux blocs par ICA_by_blocks.	122
Figure 3-6 : « Lowest correlations » entre les signaux extraits des deux blocs par ICA_by_blocks.	123
Figure 3-7 : Signal extrait par IC1 et proportions correspondant aux 18 TICs, représentés en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la filière de PET (R et J) et de la nature de l'échantillon (G : granulés, P : préformes, B : bouteilles).	123
Figure 3-8 : Signal extrait par IC2 et proportions correspondant aux 18 TICs, représentés en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la filière de PET (R et J) et de la nature de l'échantillon (G : granulés, P : préformes, B : bouteilles).	124
Figure 3-9 : Signal extrait par IC5 et proportions correspondant aux 18 TICs, représentés en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la filière de PET (R et J) et de la nature de l'échantillon (G : granulés, P : préformes, B : bouteilles).	124
Figure 3-10 : Scores des 18 échantillons obtenus par la méthode CCSWA, représentés en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la filière de PET (R et J) et de la nature de l'échantillon (G : granulés, P : préformes, B : bouteilles).	126
Figure 3-11 : Saliences correspondant aux 255 m/z, allant de 40 à 294, selon les CC4 et CC6.	127
Figure 3-12 : Formation du 2-méthyl-1,3-dioxolane par la réaction entre l'acétaldéhyde et l'éthylène glycol (Kesaboina, Lofgren, & Jabarin, 2012).	127
Figure 3-13 : Structures des antioxydants Irgafos 168 et Irganox 1010 et de leur produit de dégradation le 2,4-bis (1,1-diméthyléthyl) phénol.	128
Figure 3-14 : Exemples de thermogrammes obtenus pour les granulés, préformes et bouteilles en PET.	130
Figure 3-15 : Évolution du taux de cristallinité du PET durant le procédé de fabrication d'une bouteille.	130
Figure 3-16 : Thermogramme obtenu pour un échantillon de granulés R, m ≈ 10 mg.	131
Figure 3-17 : Chromatogramme TIC de l'espace de tête d'un échantillon de granulés (R) portés à 470°C dans le four d'un TGA.	132
Figure 3-18 : Chromatogrammes GC-MS des extraits de PET-R, obtenus par les deux techniques d'extraction : Soxhlet et ASE.	133

- Figure 3-19 : Chromatogrammes bruts de tous les échantillons de PET extraits par Soxhlet, dans la zone : 20-60 min. Les numéros 1 à 9 correspondent aux composés identifiés dans le tableau 3-2. 134
- Figure 3-20 : Chromatogrammes obtenus pour tous les échantillons de PET extraits par Soxhlet, dans la gamme 20-60 min, après correction par la surface du pic de l'étalon interne. Les numéros 1 à 9 correspondent aux composés identifiés dans le tableau 3-2.. 136
- Figure 3-21 : Semi-quantification des composés semi-volatils identifiés dans les granulés, préformes et bouteilles PET de la filière R. Les numéros 1 à 9 correspondent aux composés identifiés dans le tableau 3-2. 137
- Figure 3-22 : Spectre de masse du mélange d'additifs en mode ESI (-), selon les conditions expérimentales mises au point. Les numéros de 1 à 8 correspondent aux substances identifiées dans le tableau 3-3. 138
- Figure 3-23 : Spectre de masse du mélange d'additifs en mode ESI (+), selon les conditions expérimentales mises au point. Les numéros de 1 à 5 correspondent aux substances identifiées dans le tableau 3-4. 139
- Figure 3-24 : Spectres de masse des mélanges standards, contrôles qualités et blancs analysés en ESI (-). 141
- Figure 3-25 : « Lowest correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks. 141
- Figure 3-26 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (-). 142
- Figure 3-27 : Signaux extraits par IC2 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (-). 142
- Figure 3-28 : Signaux extraits par IC3 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (-). 143
- Figure 3-29 : Spectres de masse des mélanges standards, contrôles qualités et blancs analysés en ESI (+). 143
- Figure 3-30 : « Lowest correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks. 144
- Figure 3-31 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (+). 144
- Figure 3-32 : Signaux extraits par IC2 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (+). 145
- Figure 3-33 : Signaux extraits par IC3 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (+). 145
- Figure 3-34 : Les pKa des différentes fonctions chimiques de l'Irganox 1010 (www.chemicalize.org/structure/#!mol=irganox+1010&source=fp). 146
- Figure 3-35 : Spectres de masse des extraits de PEHD, PEBD et des blancs analysés en ESI (-). 147
- Figure 3-36 : « Lowest correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks. 148

Figure 3-37 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (-).....	148
Figure 3-38 : Signaux extraits par IC3 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (-).....	149
Figure 3-39 : Spectres de masse des extraits de PEHD, PEBD et des blancs analysés en ESI (+).	149
Figure 3-40 : « Lowest Correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks.	150
Figure 3-41 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (+).....	150
Figure 3-42 : Spectre d'infusion de l'Irgafos 168 en ESI (+).	151
Figure 3-43 : Signaux extraits par IC4 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (+).....	151
Figure 3-44 : Signaux extraits par IC5 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (+).....	152
Figure 3-45 : Spectres ATR-MIR de tous les films PLA après SNV.....	155
Figure 3-46 : « Lowest correlations » entre les ICs extraites des 2 blocs par la méthode ICA_by_blocks.	156
Figure 3-47 : Représentation « Boxplot » des corrélations entre les ICs extraites de 20 différents couples de blocs par la méthode Random_ICA.....	156
Figure 3-48 : Proportions des films-PLA sur IC8 en fonction de leurs proportions sur IC6 ainsi que les signaux correspondants.	158
Figure 3-49 : Spectre MIR du PEG pur.....	161
Figure 3-50 : Spectre du PID37™ pur.....	162
Figure 3-51 : Corrélations maximales R^2 obtenues pour les différents modèles ICA calculés par la méthode ICA_corr_y.	163
Figure 3-52 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction de l'échantillon supprimé.	164
Figure 3-53 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction du nombre d'ICs (nF) et de l'échantillon supprimé.	164
Figure 3-54 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux concentrations croissantes en ATBC.....	165
Figure 3-55 : Courbe de régression : proportions = f (concentrations-ATBC).....	165
Figure 3-56 : Corrélations maximales R^2 obtenues pour les différents modèles ICA calculés par la méthode ICA_corr_y.	166
Figure 3-57 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction de l'échantillon supprimé.....	167
Figure 3-58 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction du nombre d'ICs (nF) et de l'échantillon supprimé.	167
Figure 3-59 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux concentrations croissantes en DOA.....	168

Figure 3-60 : Courbe de régression : proportions = f (concentrations-DOA).	168
Figure 3-61 : Corrélations maximales R^2 obtenues pour les différents modèles ICA calculés par la méthode ICA_corr_y.	169
Figure 3-62 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction de l'échantillon supprimé.	169
Figure 3-63 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction du nombre d'ICs (nF) et de l'échantillon supprimé.	170
Figure 3-64 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux concentrations croissantes en PEG.	170
Figure 3-65 : Courbe de régression : proportions = f (concentrations-PEG).	171
Figure 3-66 : Corrélations maximales R^2 obtenues pour les différents modèles ICA calculés par la méthode ICA_corr_y.	171
Figure 3-67 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction de l'échantillon supprimé.	172
Figure 3-68 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction du nombre d'ICs (nF) et de l'échantillon supprimé.	172
Figure 3-69 : Signaux extraits par IC4 et proportions des spectres correspondant aux concentrations croissantes en PID37 TM	173
Figure 3-70 : Courbe de régression : proportions = f (concentrations-PID37).	173
Figure 3-71 : Représentation schématique de l'approche MIR-ICA appliquée pour la discrimination entre les matériaux plastiques.	176
Figure 3-72 : Superposition des 468 spectres obtenus pour tous les plastiques, après normalisation SNV.	177
Figure 3-73 : « Lowest Correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks.	177
Figure 3-74 : Signaux extraits par IC5 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PS (PSe : PS expansé; PSc : PS compact) par les deux spectromètres.	179
Figure 3-75 : Signaux extraits par IC10 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PLA par les deux spectromètres.	180
Figure 3-76 : Signaux extraits par IC21 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PET par les deux spectromètres.	180
Figure 3-77 : Signaux extraits par IC12 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PP par les deux spectromètres.	181
Figure 3-78 : Signaux extraits par IC15 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PE par les deux spectromètres.	182
Figure 3-79 : Exemple d'un chromatogramme TIC obtenus suite à l'analyse de l'huile de tournesol par HS-SPME/GC-MS.	186
Figure 3-80 : Surfaces de réponses obtenues pour les BTEXS, en fonction des températures et des durées d'extraction.	194

Figure 3-81 : Surfaces de réponses obtenues pour le benzaldéhyde et le dodécane, en fonction des températures et des durées d'extraction.....	194
Figure 3-82 : Surfaces de réponses obtenues pour les phtalates, en fonction des températures et des durées d'extraction.	195
Figure 3-83 : Empreintes chromatographiques des huiles témoins et en interaction avec le PP (a) et le PLA (b).	196
Figure 3-84 : Signaux extraits par IC1 et proportions correspondant aux 21 TICs (PP/huile), représentées en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 j).....	198
Figure 3-85 : Signaux extraits par IC3 et proportions correspondant aux 21 TICs (PP/huile), représentées en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 j).....	198
Figure 3-86 : Signaux extraits par IC1 et proportions correspondant aux 21 TICs (PLA/huile), représentées en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 j).....	199
Figure 3-87 : Signaux extraits par IC2 et proportions correspondant aux 21 TICs (PLA/huile), représentées en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 j).....	199
Figure 3-88 : Représentation schématique de l'ICA dans le cas du traitement des données de fluorescence frontale 3D.....	205
Figure 3-89 : Spectre 3D obtenu pour toutes les huiles d'olive analysées par fluorescence frontale.	206
Figure 3-90 : Signaux extraits par IC3 et proportions correspondant aux 42 spectres (PP/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).....	209
Figure 3-91 : Signaux extraits par IC3 et proportions correspondant aux 42 spectres (PLA/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).....	210
Figure 3-92 : Signaux extraits par IC4 et proportions correspondant aux 42 spectres (PP/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).....	211
Figure 3-93 : Signaux extraits par IC4 et proportions correspondant aux 42 spectres (PLA/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).....	212
Figure 3-94 : Indices de peroxyde des huiles d'olive conservées pendant 30 jours à 40°C.	213
Figure 3-95 : Superposition des spectres ATR-MIR des huiles témoins et en interaction avec le PP après la normalisation SNV.	215
Figure 3-96 : Signaux extraits par IC1 et proportions correspondant aux 78 spectres (PP/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).....	217
Figure 3-97 : Signaux extraits par IC1 et proportions correspondant aux 78 spectres (PLA/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).....	217

Figure 3-98 : Signaux extraits par IC2 et proportions correspondant aux 78 spectres (PP/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).....218

Figure 3-99 : Signaux extraits par IC2 et proportions correspondant aux 78 spectres (PLA/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).....218

Figure 3-100 : Acidités des huiles d'olive conservées pendant 30 jours à 40°C.....219

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1-1: Principales propriétés, caractéristiques et applications des PE.....	10
Tableau 1-2 : Principales propriétés, caractéristiques et applications du PP.....	12
Tableau 1-3 : Principales propriétés, caractéristiques et applications du PET.....	14
Tableau 1-4 : Principales propriétés, caractéristiques et applications du PLA.	18
Tableau 1-5 : Les classes d'adjuvants technologiques utilisés dans les matériaux plastiques. ..	20
Tableau 1-6 : Les classes de stabilisants utilisés dans les formulations des matériaux plastiques.	22
Tableau 1-7 : Quelques exemples de NIAS identifiées dans les p-FCMs.....	25
Tableau 1-8 : Principaux facteurs affectant les phénomènes de transfert p-FCM / aliment, adapté de (Vitrac & Joly, 2008) et (George & Thomas, 2001).	32
Tableau 1-9 : Les normes libanaises (NL) concernant les matériaux destinés au contact alimentaire.....	38
Tableau 1-10 : Les techniques de tri des matériaux plastiques en vue de leur recyclage.	43
Tableau 1-11 : Méthodes d'analyses des composés volatils dans les p-FCMs.....	47
Tableau 1-12 : Méthodes d'analyse par chromatographie liquide (HPLC) des composés non- volatils (IAS et NIAS) dans les p-FCMs.....	49
Tableau 1-13 : Méthodes d'analyse directe des matériaux plastiques par FTIR.....	52
Tableau 1-14 : Méthodes d'analyse des migrants semi et non-volatils dans les huiles d'olive après contact avec les p-FCMs.....	54
Tableau 1-15 : Sélection de méthodes d'analyse multivariée utilisées en chimie analytique. ...	59
Tableau 1-16 : Les applications de l'ICA en chimie analytique.....	60
Tableau 2-1 : Liste des p-FCMs utilisés dans le cadre de la thèse.	67
Tableau 2-2 : Contaminants volatils utilisés pour l'optimisation de l'extraction HS-SPME de l'huile d'olive.....	71
Tableau 2-3 : Additifs de matériaux plastiques utilisés pour la mise au point des méthodologies d'analyse des composés non-volatils.	72
Tableau 2-4 : Les facteurs et leurs niveaux sélectionnés pour l'optimisation de l'extraction des composés volatils à partir des p-FCMs par HS-SPME.....	76
Tableau 2-5 : Plan d'expériences pour l'optimisation de l'extraction des composés volatils à partir des p-FCMs par HS-SPME.....	78
Tableau 2-6 : Programmation de la température du four de la méthode GC-MS utilisée pour l'identification des composés volatils dans les p-FCMs.....	81
Tableau 2-7 : Conditions expérimentales de l'extraction ASE.....	84

Tableau 2-8 : Conditions expérimentales de la méthode GC-MS utilisée pour l'identification des composés semi-volatils dans les p-FCMs.....	85
Tableau 2-9 : Conditions expérimentales des interactions PET / huile de tournesol.....	93
Tableau 2-10 : Conditions expérimentales des interactions p-FCMs / huile d'olive.....	93
Tableau 2-11 : Conditions de l'extraction des composés volatils à partir de l'huile de tournesol par HS-SPME.....	94
Tableau 2-12 : Les facteurs et leurs niveaux sélectionnés pour l'optimisation de l'extraction des contaminants volatils de l'huile d'olive par HS-SPME.....	96
Tableau 2-13 : Plan d'expériences pour l'optimisation de l'extraction des composés volatils à partir de l'huile d'olive, par HS-SPME.....	96
Tableau 2-14 : Programmation de la température du four du GC assurant la séparation des différents contaminants volatils analysés.....	98
Tableau 3-1 : Conditions optimales de l'extraction des composés volatils du PET par HS-SPME.	118
Tableau 3-2 : Composés semi-volatils identifiés dans les extraits solvant du PET.	135
Tableau 3-3 : Additifs standards et substances détectés par ESI-MS en mode négatif.	139
Tableau 3-4 : Additifs standards et substances détectés par ESI-MS en mode positif.	139
Tableau 3-5 : Tentatives d'identification des IAS dans les p-FCMs analysés.	152
Tableau 3-6 : Pics et bandes majoritaires dans le spectre MIR du PLA non plastifié [adaptés de (Auras, Harte, & Selke, 2004)]......	159
Tableau 3-7 : Signaux MIR responsables de la discrimination des films PLA selon IC6.....	159
Tableau 3-8 : Signaux MIR responsables de la discrimination des films PLA selon IC8.....	161
Tableau 3-9 : Caractéristiques des modèles quantitatifs établis pour chaque formulation PLA + plastifiant.....	174
Tableau 3-10 : Caractéristiques des matériaux plastiques analysés.	175
Tableau 3-11 : Unités structurales des polymères étudiés.	178
Tableau 3-12 : Bandes d'absorption MIR responsables de la discrimination des échantillons de PLA et de PET.	181
Tableau 3-13 : Bandes d'absorption MIR responsables de la discrimination des échantillons en PP et ceux en PE (PEHD et PEBD).	182
Tableau 3-14 : Tentatives d'identification des composés volatils détectés dans l'huile de tournesol.....	187
Tableau 3-15 : Conditions optimales de l'extraction HS-SPME des composés volatils à partir de l'huile d'olive.	195
Tableau 3-16 : Tentatives d'identification des composés volatils détectés dans l'huile d'olive.	197
Tableau 3-17 : Signaux extraits par ICA et leurs contributions dans l'évolution des proportions correspondantes.....	207
Tableau 3-18 : Identification des fluorophores dans l'huile d'olive (d'après la littérature).	208

Tableau 3-19 : Attributions chimiques des principales bandes d'absorption des huiles d'olive dans le MIR (Sinelli, Cosio, Gigliotti, & Casiraghi, 2007).	215
Tableau 3-20 : Signaux extraits par les ICs informatives et leurs contributions dans les évolutions des proportions correspondantes.	216
Tableau 3-21 : Méthodologies développées pour la caractérisation des p-FCMs.....	220
Tableau 3-22 : Méthodologies développées pour l'évaluation des phénomènes d'interaction entre les p-FCMs et les huiles végétales.	221

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ABS: Acrylonitrile-Butadiène-Styrène
ACN: Acétonitrile
APCI: Atmospheric Pressure Chemical Ionization
APPI: Atmospheric Pressure Photo-Ionization
ASA: Acrylonitrile-Styrène-Acrylate
ASE: Accelerated Solvent Extraction
ATR: Attenuated Total Reflectance
BHET: bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate
BPA: Bisphénol A
BADGE: Bisphénol A diglycidyl éther
BFDGE: Bisphénol F diglycidyl éther
BTEXS: Benzène, Toluène, Éthylbenzène, Xylène, Styrène
CE: Commission Européenne
COVs: Composés Organiques Volatils
CCSWA: Common Components and Specific Weights Analysis
Da: Dalton
DCM: Dichlorométhane
DSC: Differential Scanning Calorimetry
EG: Éthylène Glycol
ESI: Electrospray Ionization
EVOH: Éthylène Vinyle alcool
FCM: Food Contact Materials
FCN: Food Contact Notification
FDA: Food and Drug Administration
FDA: Factorial Discriminant Analysis
FIA: Flow Injection Analysis
FL: Fluorimetry
FTIR: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC-FID: Gas Chromatography-Flame Ionization Detector
GC-MS: Gas Chromatography-Mass Spectrometry
GC-O: Gas Chromatography-Olfactometry

HALS: Hindered Amine Light Stabilizers
HCA: Hierarchical Clustering Analysis
HPLC-UV: High Performance Liquid Chromatography-UV detector
HS: Headspace Extraction
HS-SPME: Headspace Solid Phase Microextraction
IAS: Intentionally Added Substance
ICA: Independent Components Analysis
ICP-MS: Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry
LDA: Linear Discriminant Analysis
LIBS: Laser Induced Breakdown Spectroscopy
LIPS: Laser Induced Plasma Spectroscopy
LMG: Limite de Migration Globale
LMS: Limite de Migration Spécifique
MAE: Microwave Assisted Extraction
MeOH: Méthanol
MIP: Molecular Imprinted Polymers
MIR: Mid-Infrared
MLR: Multi-Linear Regression
MS: Mass Spectrometry
NIAS: Non-Intentionally Added Substance
NIR: Near Infrared
NL: Norme Libanaise
PA: Polyamide
PARAFAC: Parallel Factor Analysis
PC: Polycarbonate
PCA: Principal Components Analysis
PCR: Principal Components Regression
PE: Polyéthylène
PET: Polyéthylène Téréphtalate
p-FCMs: Plastic Food Contact Materials
PLA: Polylactide
PLS: Partial Least Squares Regression
PLS-DA, DPLS: Partial Least Squares-Discriminant Analysis
PP: Polypropylène
PS: Polystyrène

PUR: Polyuréthane
PVC: Polychlorure de vinyle
RMN: Résonance Magnétique Nucléaire
RSM: Response Surface Methodology
SAA: Spectrométrie d’Absorption Atomique
SAN: Styrène-Acrylonitrile
SBSE: Stir Bar Sorptive Extraction
SEC: Size Exclusion Chromatography
SIMCA: Soft Independent Modelling by Class Analogy
SNV: Standard Normal Variate
SPE: Solid Phase Extraction
Tg: Température de transition vitreuse
TGA: Thermogravimetric Analysis
TPA: Acide téréphtalique
UE: Union Européenne
UPLC: Ultra Performance Liquid Chromatography

LISTE DES PUBLICATIONS ET COMMUNICATIONS

Ces travaux de thèse ont donné lieu aux publications et communications dénommées ci-dessous.

• *Publications*

A. Kassouf, J. Maalouly, H. Chebib, D.N. Rutledge, V. Ducruet. (2013). Chemometric tools to highlight non-intentionally added substances (NIAS) in polyethylene terephthalate (PET). *Talanta*, 115, 928-937 (DOI: 10.1016/j.talanta.2013.06.029).

J. Maalouly, N. Hayeck, A. Kassouf, D.N. Rutledge, V. Ducruet. (2013). Chemometric tools to highlight possible migration from packaging to sunflower oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61 (44), 10565-10573 (DOI: 10.1021/jf402888e).

A. Kassouf, M. El Rakwe, H. Chebib, V. Ducruet, D.N. Rutledge, J. Maalouly. (2014). Independent components analysis coupled with 3D-front-face fluorescence spectroscopy to study the interaction between plastic food packaging and olive oil. *Analytica Chimica Acta*, 839, 14-25 (DOI: 10.1016/j.aca.2014.06.035).

A. Kassouf, J. Maalouly, D.N. Rutledge, H. Chebib, V. Ducruet. (2014). Rapid discrimination of plastic packaging materials using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA). *Waste management*, 34 (11), 2131-2138 (DOI: 10.1016/j.wasman.2014.06.015).

A. Kassouf, A. Ruellan, S. Domenek, D. J-R Bouveresse, D.N. Rutledge, V. Ducruet. Attenuated total reflectance-mid infrared spectroscopy (ATR-MIR) coupled with independent components analysis (ICA): a fast method to determine plasticizers in polylactide (PLA). En préparation pour *Analytica Chimica Acta*.

• *Communications orales*

A. Kassouf, J. Maalouly, N. Hayeck, D.N. Rutledge, V. Ducruet. Chemometric Approaches to Highlight VOC and NIAS in PET. 2nd international meeting on packaging material-bioproduct interactions (MATBIM 2012); Dijon, France (22-25 Avril 2012); session: Analyticals for measuring transfers/interactions and their predictions.

A. Kassouf, J. Maalouly, D.N. Rutledge, H. Chebib, V. Ducruet. Safety evaluation of plastic food contact materials by appropriate analytical methodologies coupled with chemometric tools. Chimiométrie 2013; Brest, France (25-26 Septembre 2013); session: Multivariate resolution methods-regressions.

• ***Communications par affiche (posters)***

A. Kassouf, V. Ducruet, J. Maalouly, L. Eveleigh, D.N. Rutledge. Independent components analysis coupled to ATR-MIR for the discrimination of food packaging materials prior to recycling. Chimie 2012, Lille, France (5-6 Décembre 2012).

A. Kassouf, J. Maalouly, D.N. Rutledge, H. Chebib, V. Ducruet. Chemometric tools to highlight NIAS in PET; ILSI 2012 (*5th International Symposium on Food Packaging Scientific Developments supporting Safety and Innovation*); Berlin, Allemagne (14-16 Novembre 2012) et à Chimie 2012; Lille, France (5-6 Décembre 2012).

M. El Rakwe, A. Kassouf, J. Maalouly, V. Ducruet, G. Lassoued Ben Miled, D.N. Rutledge. Study of polypropylene-poly lactide/olive oil interaction using 3D front face fluorescence coupled with independent components analysis (ICA). Chimie 2013; Brest, France (25-26 Septembre 2013) et au LAAS 20 (*Lebanese association for the advancement of science*); Hadath, Liban (27-29 Mars 2014).

A. Kassouf, J. Maalouly, D.N. Rutledge, H. Chebib, V. Ducruet. Rapid discrimination of plastics using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA). BIOPOL 2013 (*International conference on biodegradable polymers and sustainable composites*); Rome, Italie (1-3 Octobre 2013).

A. Kassouf, A. Ruellan, A. Guinault, J. Maalouly, D.N. Rutledge, V. Ducruet. ATR-MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA) for the identification of plasticizers in PLA. BIOPOL 2013; Rome, Italie (1-3 Octobre 2013) et à Chimie 2013; Brest, France (25-26 Septembre 2013).

INTRODUCTION GÉNÉRALE

De nos jours, la conformité des matériaux destinés au contact alimentaire (*food contact materials* : FCMs), notamment celle des plastiques, représente un sujet particulièrement préoccupant pour les consommateurs, ainsi que pour les pouvoirs publics concernés. En effet, ces matériaux ne sont pas inertes et peuvent donner lieu à des échanges de matière tant avec l'environnement qu'avec les denrées au contact. Ces échanges sont inévitables et peuvent entraîner des défauts impactant la sécurité sanitaire et qualitative des denrées alimentaires, et des risques tant sur le plan toxicologique que sensoriel.

La directive cadre N°1935/2004 de la commission européenne impose que les matériaux destinés au contact alimentaire doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication et qu'ils ne cèdent pas aux denrées alimentaires des constituants en une quantité susceptible de présenter un danger pour la santé humaine, d'entraîner une modification inacceptable de la composition des denrées, ou d'entraîner une altération des caractères organoleptiques de celles-ci. En outre, le règlement EU N°10/2011, concernant les matériaux plastiques destinés au contact alimentaire, détaille une liste positive de substances autorisées pour la mise en œuvre des matériaux plastiques, appelées « substances volontairement ajoutées » ou IAS (*intentionally added substances*). De la production de la résine jusqu'au conditionnement du produit alimentaire et sa distribution, différents partenaires sont impliqués dans la chaîne de fabrication et logistique des FCMs. Cette chaîne de fabrication passe par le transfert de connaissances et d'informations depuis les fournisseurs de résines, les industries de transformations intermédiaires jusqu'aux industriels agroalimentaires (IAA). Toutefois pour l'utilisateur final, qui est le principal responsable vis-à-vis de la législation, la composition détaillée du matériau plastique est inconnue, seuls des certificats de conformité attestant leur aptitude au contact avec les denrées alimentaires sont fournis. Un manque de fiabilité voire une interruption dans cette chaîne, des contaminations ou un procédé de mise en forme mal géré, peuvent alors s'accompagner par un risque accru de non-conformité du matériau pour l'utilisateur final.

Ainsi, d'après les règlements, la conformité des matériaux repose uniquement sur des bonnes pratiques de fabrication et sur des tests d'aptitude au contact alimentaire sur le produit fini en milieu simulateur. En examinant ces instructions, nous remarquons qu'elles sont actuellement

insuffisantes. En effet, les exigences en termes d'évaluation toxicologique sont incomplètes vu qu'une grande part des substances de la liste positive ne possède pas des limites de migration spécifique (LMS). En outre, l'utilisation des milieux simulateurs pourrait mal estimer la migration, vu les incompatibilités qui pourraient exister entre le matériau à tester et le milieu simulé ainsi que la non-représentativité dans le simulateur des phénomènes d'interaction qui peuvent réellement avoir lieu entre le matériau et les denrées alimentaires. Le projet européen « FACET » avait ainsi parmi ses objectifs de constituer une compréhension de la migration des contaminants dans des matrices alimentaires réelles.

Dans des travaux publiés récemment (Geueke, Wagner, & Muncke, 2014), une étude comparative a été établie sur trois listes regroupant des substances autorisées à être utilisées dans les formulations des FCMs : (1) *2013 Pew Charitable Trusts database of direct and indirect food additives legally used in the United States*, (2) : la liste positive du règlement EU N°10/2011, (3) la liste des substances autorisées à être utilisées dans les matériaux non-plastiques publiée par l'EFSA en 2011. L'étude consistait à comparer ces trois listes avec les listes suivantes : *Substitute It Now! (SIN) list 2.1*, qui regroupe des substances remplissant les critères énoncés dans l'article 57 de la réglementation (EC) N° 1907/2006 (REACH), et la base de données TEDX regroupant des substances classées dans la catégorie des perturbateurs endocriniens. En conclusion, 175 substances utilisées dans les FCMs ont été identifiées comme étant des substances chimiques préoccupantes (*chemical of concern : COC*), montrant l'incohérence entre les différentes listes de substances autorisées et le règlement REACH, vis-à-vis des risques posés par l'utilisation de ces substances pour le contact alimentaire.

Par ailleurs, le règlement N°10/2011 spécifie une autre catégorie de molécules, involontairement ajoutées aux matériaux plastiques, appelées les NIAS (*non intentionally added substances*), regroupant entre autres les impuretés introduites avec les matières premières ou durant le procédé ainsi que les produits de réaction et de dégradation du polymère et de ses additifs. Selon le règlement, ces NIAS doivent être prises en compte afin d'aboutir à une évaluation complète de l'aptitude du matériau au contact alimentaire. Toutefois, le règlement ne précise aucune démarche pour effectuer cette évaluation. De plus, les migrants seraient constitués majoritairement et quelques fois presque exclusivement par ces NIAS (Castillo, Biedermann, Riquet, & Grob, 2013). Des travaux de déformulation poussés (screening analytique) seraient nécessaires afin de recenser tous les migrants

potentiels dans les FCMs afin de construire une compréhension solide de cette catégorie de molécules, particulièrement alarmantes vis-à-vis de la sécurité sanitaire des FCMs.

La mise en œuvre d'outils de prédiction pour les utilisateurs finaux des FCMs est développée depuis plusieurs années. En effet, le règlement EU N°10/2011 autorise l'utilisation de ces outils pour démontrer la conformité des FCMs. Ces techniques de prédiction par modélisation de la migration s'appuient sur deux constantes physico-chimiques : le coefficient de diffusion et le coefficient de partage. Cependant, l'utilisation de ces outils nécessite de connaître en amont la composition du matériau aussi bien qualitativement, par l'identification des substances concernées, que quantitativement, par l'estimation des concentrations des substances dans le matériau.

Dans ce contexte, un apport supplémentaire de la chimie analytique est impérativement nécessaire, surtout qu'actuellement les méthodologies analytiques assurant les limites de détection et de quantification exigées sont assez complexes et laborieuses et doivent répondre à des critères stricts d'applicabilité et de validité.

Les travaux de la thèse ont été menés dans le cadre d'une collaboration entre le l'équipe de recherche ER004 « Emballages alimentaires au Liban » et l'UMR 1145 « Ingénierie Procédés Aliments », dont l'objectif général était de contribuer aux développements méthodologiques dans le secteur de l'évaluation de la sécurité sanitaire des FCMs et des denrées alimentaires au contact, en bénéficiant des connaissances et des compétences des deux partenaires. Une approche innovante est proposée, alliant les performances des techniques analytiques aux capacités des traitements chimiométriques. Inspirée des développements atteints dans d'autres domaines, comme celui de la métabolomique, l'approche proposée consiste en une méthodologie non-ciblée dite de *screening* analytique, couplant les empreintes analytiques globales avec les méthodes d'analyse multivariée. Deux applications sont envisagées pour les méthodologies développées. La première consiste à analyser les FCMs en vue d'acquérir des connaissances quant à leurs compositions en IAS et NIAS. Dans la deuxième application, une évaluation des phénomènes d'interaction est effectuée en inspectant les molécules migrantes à partir des FCMs vers des milieux complexes tels que les huiles végétales. Le choix s'est porté principalement sur l'huile d'olive, vu son importance économique pour les pays méditerranéens parmi lesquels figure le Liban. Ainsi une collaboration tripartite a été financée dans le cadre du projet PCSI-AUF (fin 2011-2013) « Etude des interactions emballages/aliments, cas du conditionnement des huiles d'olive par le PET », entre

l'Université Libanaise, UMR 1145-AgroParisTech/INRA et l'Université de Tunis El Manar, dans laquelle s'inscrit une partie des travaux de cette thèse.

Les industries agroalimentaires (IAA) sont principalement visées par les retombées des méthodologies innovantes développées au cours de la thèse. Ces approches complémentaires voire alternatives aux approches classiques, permettent ainsi aux IAA d'acquérir des connaissances quant à la composition et la traçabilité de leurs matériaux, contrôler leurs procédés, ainsi qu'évaluer les interactions de leurs matériaux avec des matrices alimentaires réelles. En conséquence, les nouvelles méthodes analytiques doivent répondre aux critères de simplicité et de rapidité, les rendant facilement accessibles aux IAA.

Dans le but de répondre aux problématiques et aux objectifs de la thèse, le mémoire est organisé en quatre parties.

Le premier chapitre correspond à un état de l'art consacré, dans un premier temps, à la présentation des matériaux plastiques destinés au contact des denrées alimentaires d'un point de vue général mais aussi en se focalisant sur leur composition, aussi bien en substances volontairement ajoutées (IAS), qu'en substances involontairement ajoutées (NIAS). Les aspects de la sécurité sanitaire des FCMs ainsi qu'un aperçu sur la réglementation internationale, européenne et libanaise sont également abordés. La troisième partie de ce premier chapitre présente une description détaillée des différentes approches analytiques actuelles permettant d'évaluer la sécurité sanitaires des p-FCMs, par l'analyse du matériau plastique ou bien le simulant/aliment en contact. L'apport de la chimométrie aux traitements de données issues des techniques analytiques modernes est discuté dans le but de confirmer la pertinence et l'importance de ce couplage dans tout développement méthodologique actuel. Enfin, une synthèse bibliographique est présentée dans le but de mettre en relief les principales conclusions tirées du premier chapitre, permettant de comprendre les choix retenus dans la thèse. A la lumière de cette synthèse, les objectifs de la thèse sont présentés ainsi que la démarche expérimentale retenue, qui se divise en deux parties, l'une consacrée à l'analyse du matériau plastique et l'autre pour l'évaluation des phénomènes d'interactions avec les huiles végétales.

Le deuxième chapitre présente les matériels et méthodes utilisés durant le travail de la thèse, que ce soit au niveau du développement des outils analytiques que des préparations des données et des traitements chimométriques ultérieurs. Ce chapitre est organisé de manière à

présenter toutes les méthodes analytiques mises au point pour l'analyse du matériau et des huiles végétales en premier, ensuite les traitements chimiométriques adoptés.

La présentation et la discussion des résultats expérimentaux sont regroupées dans le troisième chapitre. La même démarche est adoptée dans cette présentation, abordant les résultats concernant l'analyse des matériaux plastiques en premier, pour passer ensuite à ceux obtenus suite à l'évaluation de leurs phénomènes d'interaction avec les huiles végétales.

Ce manuscrit se termine par un chapitre de conclusions générales et propose des perspectives aux travaux menés.

CHAPITRE 1 : ÉTAT DE L'ART

1. MATÉRIAUX PLASTIQUES DESTINÉS AU CONTACT DES DENRÉES ALIMENTAIRES

1.1. Généralités

Depuis 50 ans, l'industrie du plastique a bénéficié continuellement d'une croissance de l'ordre de 8,7% par an en moyenne, ce qui lui a permis d'atteindre une production mondiale estimée à 288 millions de tonnes en 2012 (PlasticsEurope, 2013). Cette croissance est la résultante d'une constante évolution de la demande en matériaux plastiques qui, de nos jours, touchent à la majorité des secteurs de la vie du consommateur. Les applications des matériaux plastiques ont trouvé ces dernières années un essor remarquable dans plusieurs domaines tels que l'agriculture, les bâtiments et la construction, les transports, l'électricité et l'électronique, la médecine etc. Toutefois, leur première application reste de loin dans le domaine des matériaux destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires surtout sous la forme d'emballages alimentaires en plastique, où ils assurent les besoins de l'industrie agroalimentaire en termes de sécurité, d'hygiène, d'information, de marketing et de compatibilité contenant-contenu. Dans ce qui suit, nous allons définir les matériaux plastiques destinés au contact alimentaire ainsi que situer leur position dans le secteur des matériaux plastiques en affectant ce positionnement par les chiffres correspondants.

1.1.1. Définition

Dans le cadre de cette thèse, nous avons opté pour la définition du règlement (EU) N°10/2011 (*Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food.*, 2011) afin de définir la classe des matériaux plastiques destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (*plastic food contact materials*). Cette classe regroupe tous les matériaux et objets ainsi que leurs éléments constitués exclusivement de matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires durant leur production, transport, manipulation et stockage. Le classement s'étend aussi pour couvrir les matériaux et objets en matières plastiques multicouches ainsi que les couches ou revêtements en matière plastique de matériaux et d'objets multimatériaux. Dans tout ce qui suit, nous utiliserons l'abréviation « *p-FCMs* » pour désigner les matériaux plastiques en question.

Selon cette définition, nous pouvons remarquer que les applications et les utilisations des p-FCMs couvrent un large domaine regroupant les ustensiles de cuisine (sacs, caisses, planches à découper, gants, revêtements des poêles etc.), les accessoires de table (gobelets, plats, fourchettes etc.), les composantes en plastique des machines industrielles etc. Toutefois, l'application la plus importante des p-FCMs réside dans le secteur des emballages alimentaires en plastique d'où l'assimilation de la totalité des p-FCMs aux emballages qui paraît raisonnable.

1.1.2. Position des p-FCMs dans le secteur des matériaux plastiques

La production totale de matières plastiques en Europe s'estime à 45,9 millions de tonnes parmi lesquelles 39,4% sont utilisés dans le secteur des emballages (PlasticsEurope, 2013). Le pourcentage restant se répartit selon la **figure 1-1**.

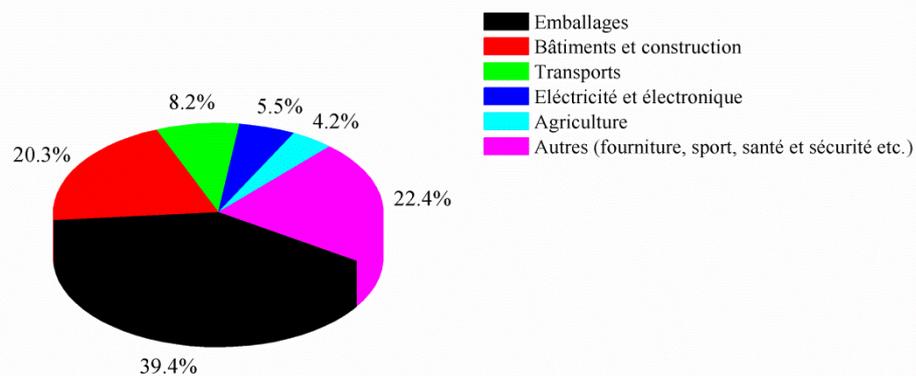


Figure 1-1: Répartition des quantités de plastiques par secteur d'application sur le marché européen (PlasticsEurope, 2013).

Cependant, la catégorie « emballages » ne regroupe pas exclusivement les emballages alimentaires. Plusieurs autres applications sont concernées telles que les emballages de produits cosmétiques, ménagers, pharmaceutiques etc. Toutefois, le secteur agroalimentaire constitue de loin le premier client de l'emballage en plastique représentant 65% des débouchés en Europe (Sessi, 2008).

En combinant tous ces chiffres, nous pouvons clairement conclure que la première utilisation des plastiques en Europe réside dans le secteur des emballages et dont le premier débouché se trouve dans le secteur des p-FCMs.

1.2. Principaux polymères utilisés dans le secteur des p-FCMs

Les polymères utilisés dans le secteur des p-FCMs se répartissent principalement sur les familles suivantes: les polyéthylènes (PE) regroupant toutes la fourchette de densités allant des très basses densités jusqu'aux hautes densités, le polypropylène (PP), les polystyrènes (PS) (compact et expansé), le polychlorure de vinyle (PVC), le polyéthylène téréphtalate (PET), le polyamide (PA), le polyuréthane (PUR) ainsi que d'autres polymères dont l'utilisation reste limitée à des secteurs particuliers d'applications comme le polycarbonate (PC), les acrylonitriles (ABS, ASA, SAN) etc.

Trois familles de polymères détiennent le secteur des emballages dont la majorité est destinée au contact alimentaire (**figure 1-2**). En première et deuxième position se trouve la famille des polyéthylènes : basse densité et basse densité linéaire (PEBD et PEBDL) suivie par le polyéthylène haute densité (PEHD). La troisième position est occupée par le polypropylène (PP) pour aboutir en quatrième position au polyéthylène téréphtalate (PET).

Nous nous sommes intéressés dans ce travail à ces trois familles de polymères (PE, PP et PET) qui représentent la quasi-globalité des p-FCMs. Dans ce qui suit, nous détaillerons les informations concernant leurs synthèses, leurs procédés de fabrication mais surtout leurs applications en tant que p-FCMs. En outre, nous nous sommes intéressés à un quatrième polymère : le polylactide ou l'acide polylactique (PLA), du fait de son caractère biosourcé / biodégradable et de son grand potentiel en tant qu'alternative aux polymères pétrosourcés.

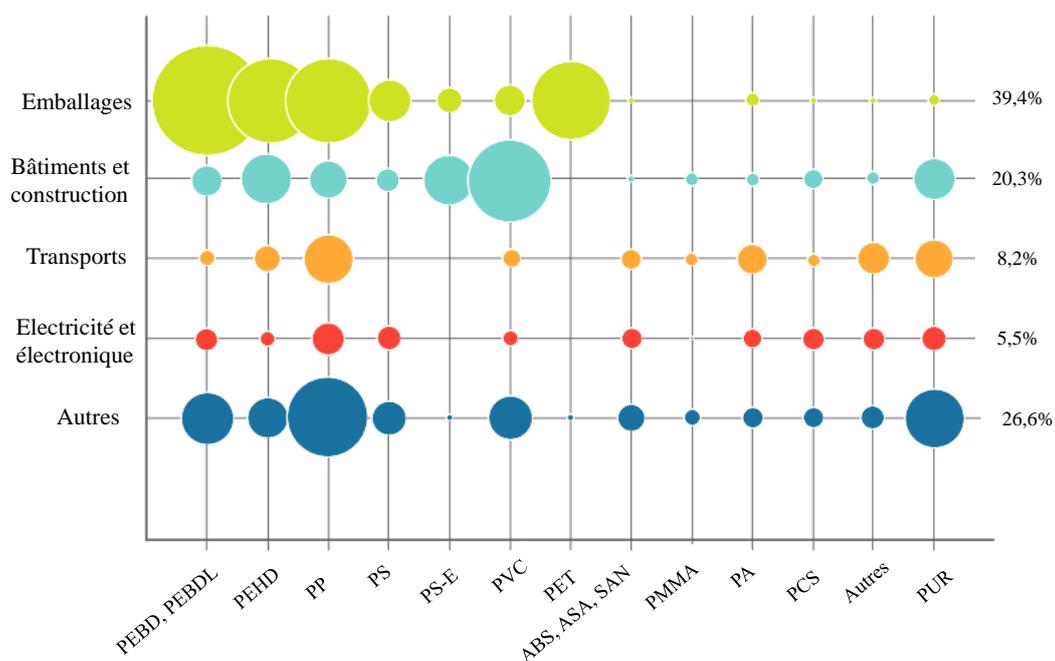


Figure 1-2 : La demande européenne en plastiques selon le secteur et le type de polymère (*PlasticsEurope*, 2013).

1.2.1. Les polyéthylènes (PE)

Le polyéthylène $(-CH_2-)_n$ est le polymère le plus simple du point de vue structure. Il appartient à la famille des polyoléfines. Ce polymère s'impose dans de nombreuses applications dans le domaine des p-FCMs. Les propriétés du PE et par conséquent ses applications, dépendent principalement de deux critères : son procédé de polymérisation et sa densité.

Trois procédés de polymérisation sont utilisés dans la fabrication du PE, produisant trois types de polymères : le PE radicalaire, linéaire et métallocène (**figure 1-3**). Les monomères de base diffèrent pour chaque procédé. Dans le cas du PE radicalaire c'est l'éthylène ; pour le PE linéaire le butène, l'hexène et l'octène ; tandis que pour le PE métallocène c'est l'hexène et l'octène avec l'utilisation de catalyseurs métalliques (zinc-zirconium).

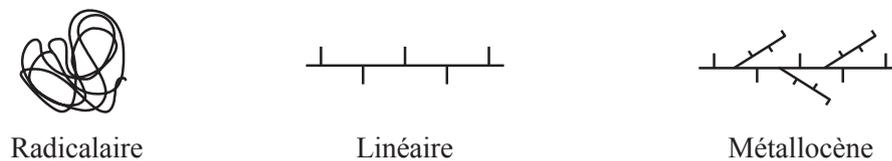


Figure 1-3 : Chaînes moléculaires de différents PE (Chomon, 2008).

Dans le cas du procédé radicalaire, les chaînes obtenues sont inorganisées mais assurent des propriétés physico-mécaniques (transparence, brillance et résistance des soudures) satisfaisantes pour la plupart des applications. Au fur et à mesure que l'on cherche des propriétés plus performantes (mécaniques, optiques etc.), l'orientation aura lieu vers le PE linéaire. Le troisième type, qui est le PE métallocène, présente des propriétés encore plus performantes que le PE linéaire mais son prix et sa disponibilité limitent son utilisation (Chomon, 2008).

Le deuxième paramètre qui influe sur les propriétés du PE est sa densité et cela quel que soit son procédé de polymérisation. En fait, la densité du PE peut varier entre 0,880 et 0,965 délimitant ainsi une gamme de polymères allant du PE très basse densité (PETBD), en passant par le PE basse densité (PEBD) et moyenne densité (PEMD), jusqu'au PE haute densité (PEHD) (Penu, 2011). La **figure 1-4** présente un classement selon l'échelle de densité des PE les plus couramment rencontrés dans le secteur des p-FCMs.

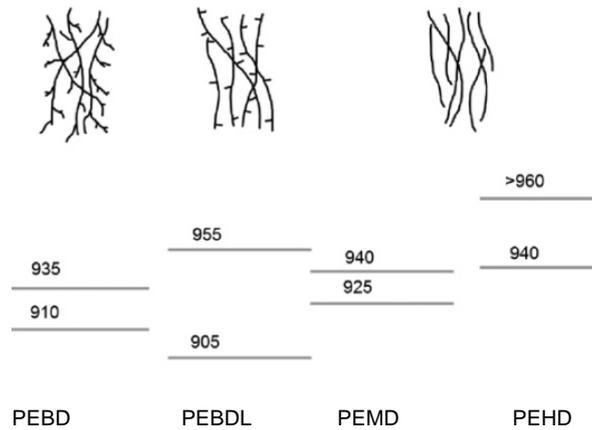


Figure 1-4 : Échelle de densité des PE les plus couramment rencontrés dans le secteur des p-FCMs (PEBD : PE basse densité; PEBDL : PE basse densité linéaire; PEMD : PE moyenne densité; PEHD : PE haute densité) (Hu, Serranti, Fraunholz, Di Maio, & Bonifazi, 2013).

En passant des basses densités aux hautes densités, les caractéristiques suivantes sont principalement touchées : la transparence, la souplesse, la facilité de soudure, la tenue thermique et chimique etc. D'autre part, le PE est un thermoplastique semi-cristallin. Ayant une température de transition vitreuse (T_g) très inférieure à 0, il se trouve dans un état caoutchoutique à température ambiante. Les caractéristiques des PE et leurs applications en tant que p-FCMs sont regroupées dans le **tableau 1-1**.

Tableau 1-1: Principales propriétés, caractéristiques et applications des PE.

Matériau	Propriétés et caractéristiques	Applications (p-FCMs)	Références
PEBD (linéaire et radicalaire)	<ul style="list-style-type: none"> • Semi-cristallin • T°_{fusion} entre 105 et 115°C • $T_g = -110^{\circ}C$ • Bonne résistance chimique • Sensible à l'oxydation • Adapté pour le scellage thermique • Relativement transparent 	<ul style="list-style-type: none"> • Films, sacs, sachets principalement pour emballages des produits agro-alimentaires (fruits, légumes, produits surgelés, sacs pour pain libanais etc.). • Complexes avec du carton, de l'aluminium (briques pour le lait pasteurisé, emballages de biscuits etc.). • Bouchons, joints, capsules, couvercles etc. 	<p>(Sandor Fuzesséry, 1996)</p> <p>(Marsh & Bugusu, 2007)</p> <p>(Martienssen & Warlimont, 2005)</p>
PEHD	<ul style="list-style-type: none"> • Semi-cristallin • T°_{fusion} entre 125 et 135°C • $T_g = -110^{\circ}C$ • Bonne résistance chimique • Dureté faible • Sensible à l'oxydation 	<ul style="list-style-type: none"> • Bouchons à vis • Bouteilles (lait, huiles végétales etc.) • Récipients à contenances intermédiaires (5-30 L). • Tubes d'adduction d'eau potable 	<p>(Penu, 2011)</p> <p>(Martienssen & Warlimont, 2005)</p>

1.2.2. Le polypropylène (PP)

Le PP constitue la deuxième polyoléfine la plus utilisée dans le domaine des p-FCMs après les PE. Le nom polypropylène regroupe un ensemble de polymères parmi lesquels on peut distinguer principalement : Les homopolymères qui sont obtenus par la polymérisation du propylène seul et les copolymères obtenus par une polymérisation de monomères de propylènes avec d'autres monomères, qui sont généralement des éthylènes. Dans ce dernier cas, il existe des copolymères statistiques caractérisés par une distribution au hasard des motifs éthyléniques ainsi que des copolymères à blocs.

La tacticité (disposition des groupements $-CH_3$ en fonction du plan des carbones) influe énormément sur les propriétés du PP et par conséquent sur ses applications industrielles. Les structures des homopolymères isotactiques, syndiotactiques et atactiques, sont représentées dans la **figure 1-5**. La quasi-totalité des PP est isotactique (avec les catalyseurs modernes à base de chlorures de titane et d'aluminium) puisque l'atactique possède les propriétés d'une cire, très éloignées de celles recherchées dans l'industrie, surtout celle des p-FCMs, mais plutôt utilisée dans le domaine des colles thermofusibles (Duval, 2004).

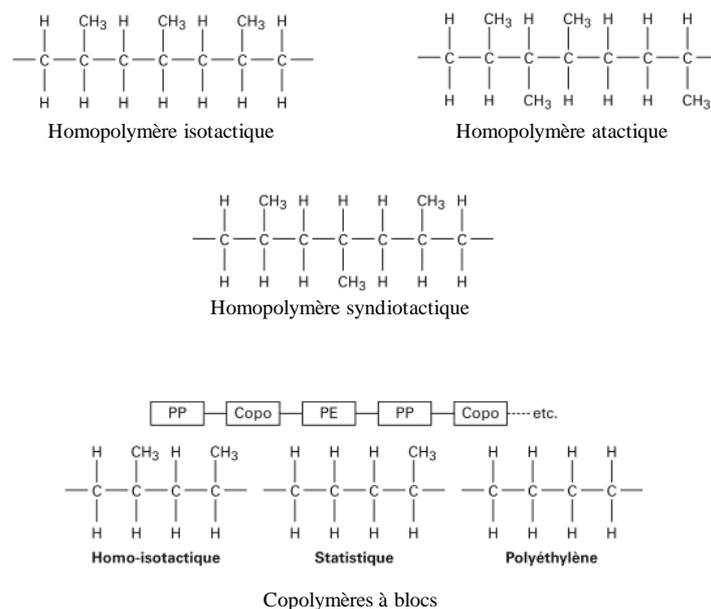


Figure 1-5 : Représentations des grandes familles de polypropylène.

Depuis la commercialisation du PP, une grande variété d'homopolymères et de copolymères a été produite pour répondre aux exigences de ses applications. Son développement exceptionnel est surtout dû à l'amélioration de son procédé de fabrication. Les principales propriétés et caractéristiques du PP ainsi que ses applications en tant que p-FCM, sont regroupées dans le **tableau 1-2**.

Tableau 1-2 : Principales propriétés, caractéristiques et applications du PP.

Matériau	Propriétés et caractéristiques	Applications (p-FCMs)	Références
PP	<ul style="list-style-type: none"> • Semi-cristallin • Densité = 0,9 • $T_{\text{fusion}}^{\circ}$ voisine de 160°C • $T_g = -10^{\circ}\text{C}$ • Bonne résistance chimique • Bonne résistance à l'abrasion, la rupture, la flexion et la déchirure • Très sensible à l'oxydation • Très sensible aux radiations UV • Très combustible et génère des gouttes enflammées en brûlant 	<ul style="list-style-type: none"> • Films, sachets avec <i>zip</i>, barquettes pour salades et plats cuisinés, plateaux, gobelets, bouteilles de ketchup et de moutardes, galons d'huiles végétales • Emballages pour le beurre, la margarine, les fromages, les yaourts et autres produits laitiers • PP complexé avec du papier/carton : boîtes de frites, plats cuisinés etc. • PP complexé avec du PET, PA : emballage de pain, pâtes alimentaires, brioches, légumes stérilisés, conditionnement sous atmosphère modifiée etc. • PP métallisé pour les sacs de chips • Emballages pouvant passer avec leur contenu au four micro-ondes et au bain-marie 	<p>(Duval, 2004) (Chomon, 2008) (Cecchi, Passamonti, & Cecchi, 2009) (Pristouri, Badeka, & Kontominas, 2010) (Song, Begley, Paquette, & Komolprasert, 2003) (Alin & Hakkarainen, 2011)</p>

1.2.3. Le polyéthylène téréphtalate (PET)

Le PET s'inscrit en troisième position, après les polyoléfinés (PE et PP), dans le secteur des p-FCM. Les demandes en PET ont pris un grand essor ces dernières années grâce à ses propriétés compatibles avec les demandes et les besoins de l'industrie agroalimentaire (transparence, bonnes propriétés barrière, faible poids etc.), mais surtout en raison de son faible taux d'additivation ce qui le positionne parmi les matériaux les plus sûrs vis-à-vis du contact alimentaire (Pandey & Kim, 2011). Pour toutes ces raisons, ce matériau est devenu le premier choix dans l'industrie des eaux minérales, des boissons gazeuses, des huiles végétales et beaucoup d'autres matrices alimentaires, remplaçant ainsi le verre et le PVC, de plus en plus abandonnés dans ce domaine (Welle, 2011).

Le PET, polyester thermoplastique, est synthétisé selon plusieurs procédés. Deux d'entre eux sont les plus utilisés dans l'industrie et consistent en la synthèse du monomère bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate (BHET) puis sa polycondensation (Pennarun, 2001). La synthèse du BHET diffère selon les deux procédés. Dans le premier (**figure 1-6**), le BHET est obtenu à partir de l'acide téréphtalique (TPA) et de l'éthylène glycol (EG), tandis que dans le second (**figure 1-7**), il procède à partir du diméthyltéréphtalate et de l'éthylène glycol. La réaction est

accélérée par l'addition de catalyseurs organométalliques. Les catalyseurs à base d'antimoine sont les plus utilisés (dans 90% de la production mondiale du PET), notamment le Sb_2O_3 à cause de son prix peu élevé (Westerhoff, Prapaipong, Shock, & Hillaireau, 2008). D'autres catalyseurs à base de germanium, titane et aluminium existent mais leur utilisation reste très limitée.

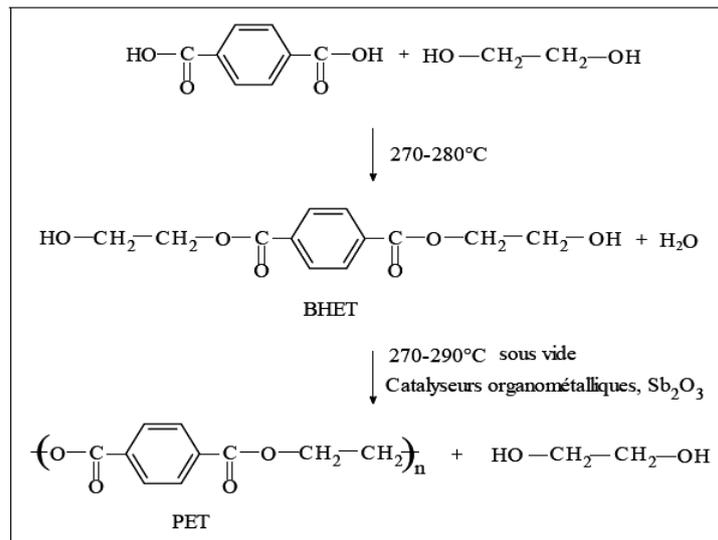


Figure 1-6 : Synthèse du PET à partir de l'acide téréphthalique et de l'éthylène glycol (Pennarun, 2001).

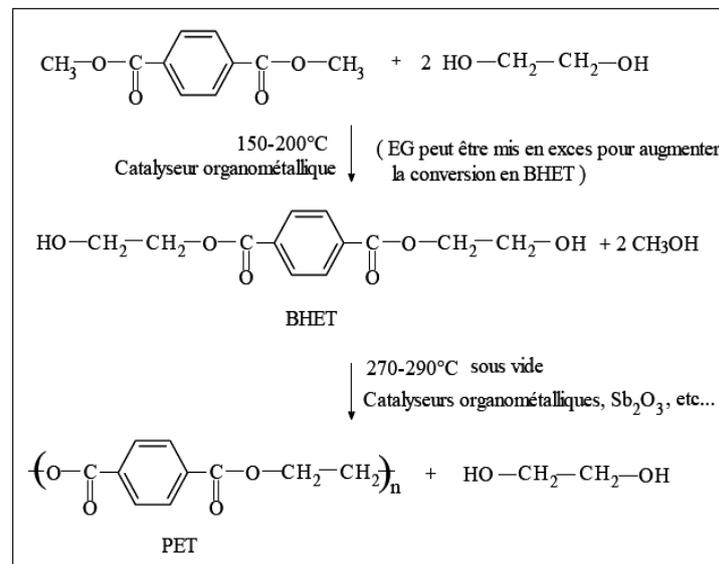


Figure 1-7 : Synthèse du PET à partir du diméthyltéréphthalate et de l'éthylène glycol (Pennarun, 2001).

La polycondensation du BHET consiste en une transestérification. Cette réaction est réversible. Pour assurer un bon rendement, les sous-produits, qui sont l'eau ou le méthanol et l'excès d'éthylène glycol, sont éliminés continuellement et cela en opérant sous températures élevées et sous vide. Par la suite, tout procédé de fabrication doit avoir lieu en conditions totalement exemptes d'eau et d'alcools. En cas contraire, le polyester sera hydrolysé, produisant des

chaînes plus courtes, et par la suite des propriétés thermomécaniques moins bonnes (Welle, 2011).

Les propriétés et les caractéristiques du PET ainsi que ses applications en tant que p-FCM sont regroupées dans le **tableau 1-3**.

Tableau 1-3 : Principales propriétés, caractéristiques et applications du PET.

Matériau	Propriétés et caractéristiques	Applications (p-FCMs)	Références
PET	<ul style="list-style-type: none"> • Semi-cristallin (taux ne dépassant pas 40-50%) • Densité = 1,4 • $T^{\circ}_{\text{fusion}} = 260^{\circ}\text{C}$ • $T_g \approx 75-78^{\circ}\text{C}$ (vitreux à $T^{\circ}_{\text{ambiante}}$) • Transparent • Bonne résistance chimique • Bonne stabilité thermique • Sensible à l'humidité (nécessité de séchage avant le procédé de fabrication) • Bonne imprimabilité (surface polaire) 	<ul style="list-style-type: none"> • Bouteilles pour eaux minérales, boissons gazeuses, huiles végétales etc. • Tubes, pots, films, sacs, barquettes, gobelets, couvercles etc. • Contenants pouvant être utilisés dans un four conventionnel (T° aux alentours de 220°C). • PET complexé avec de l'aluminium; du carton; métallisé : emballages pour lait en poudre, biscuits, café, produits de charcuteries et fromages sous atmosphères modifiées etc. 	<p>(Desbonnet, 2001)</p> <p>(Marsh & Bugusu, 2007)</p> <p>(Pandey & Kim, 2011)</p> <p>(Pristouri et al., 2010)</p> <p>(Chomon, 2008)</p> <p>(ILSI, 2000)</p>

Le PET est considéré comme l'un des polymères les plus aptes au recyclage, en conséquence à la faible formulation du matériau vierge, le grand nombre de bouteilles PET dans les déchets et la faible absorption des composés dans la structure polymérique, conséquemment aux propriétés du matériau qui est vitreux à température ambiante. Cette caractéristique a également joué un rôle important dans le grand essor de l'utilisation de ce matériau (Dutra, Pezo, Freire, Nerín, & Reyes, 2011; Nerin et al., 2003; Welle, 2011).

• Le procédé de fabrication des bouteilles en PET

Le PET pour contact alimentaire est principalement utilisé pour la fabrication des bouteilles dont la majorité est utilisée pour le conditionnement des eaux minérales, des boissons gazeuses et des huiles (Welle, 2011). De ce fait, nous nous sommes intéressés dans ce travail aux bouteilles pour étudier la famille des PET alimentaires et plus précisément à leur procédé de fabrication.

Dans l'industrie, l'injection-soufflage constitue le procédé majoritairement utilisé pour la fabrication des bouteilles en PET. Il consiste en trois étapes : l'extrusion des granulés de PET, l'injection dans un moule de la matière fondue pour obtenir la préforme et le soufflage de la préforme pour obtenir la bouteille (Bach, 2011; Pennarun, 2001). Ces étapes peuvent

s'effectuer simultanément ou bien séparément. Un séchage des granulés est généralement effectué avant extrusion ($T^{\circ} = 150-180^{\circ}\text{C}$ pendant 4-6 h) afin que le taux d'humidité soit inférieur ou égale à 0,005% en masse. En cas contraire, la masse molaire, l'indice limite de viscosité et les propriétés mécaniques risquent de diminuer d'une façon significative (Fuzesséry, 1997).

Dans la première étape, les granulés sont amenés à leur température de fusion dans une extrudeuse où une vis assure le malaxage et le transfert de la matière fondue vers la buse d'injection. Cette étape s'effectue généralement à des températures comprises entre 270 et 290°C, selon les procédés. Le PET fondu est ensuite injecté dans un moule afin d'obtenir une préforme. L'injection s'effectue simultanément dans plusieurs moules placés en parallèle afin d'augmenter au maximum la cadence de production. Suite à l'injection, les moules sont refroidis rapidement afin d'inhiber la cristallisation des préformes et les figer à l'état amorphe (**figure 1-8**) (Chevalier, Marco, & Regnier, 2001; Pennarun, 2001).

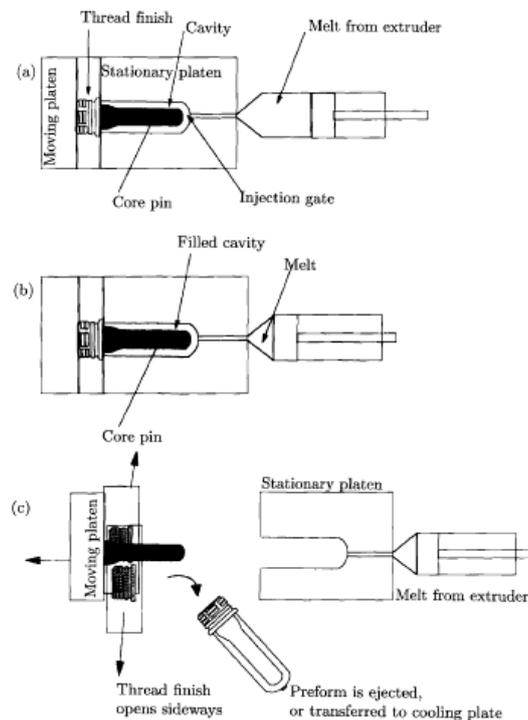


Figure 1-8 : Représentation schématique des phases d'extrusion-injection des préformes : a) le système en position fermée; b) la matière fondue est injectée; c) le moule s'ouvre et la préforme est éjectée (Gupta & Bashir, 2005).

Pour former la bouteille, la préforme est chauffée par rayonnement infrarouge à des températures comprises entre 95 et 110°C (supérieures à la T_g). Une tige comportant un orifice à son extrémité est ensuite introduite dans la préforme chauffée. Le mouvement de la tige étire mécaniquement le fond de la préforme jusqu'au fond du moule (étirage axial). Un flux d'air

pressurisé ($30 < p < 40$ bars) est ensuite injecté par l'intermédiaire de l'orifice permettant ainsi le gonflement de la préforme (étirage radial) jusqu'aux parois du moule, constamment refroidi ($T^\circ = 30-50^\circ\text{C} < T_g$) afin de figer rapidement la matière (**figure 1-9**). Durant cette étape, l'étirage et l'orientation des chaînes macromoléculaires facilitent la création de cristallites permettant ainsi d'obtenir un PET biorienté et cristallisé, présentant de très bonnes propriétés barrière et thermomécaniques (Chevalier et al., 2001).

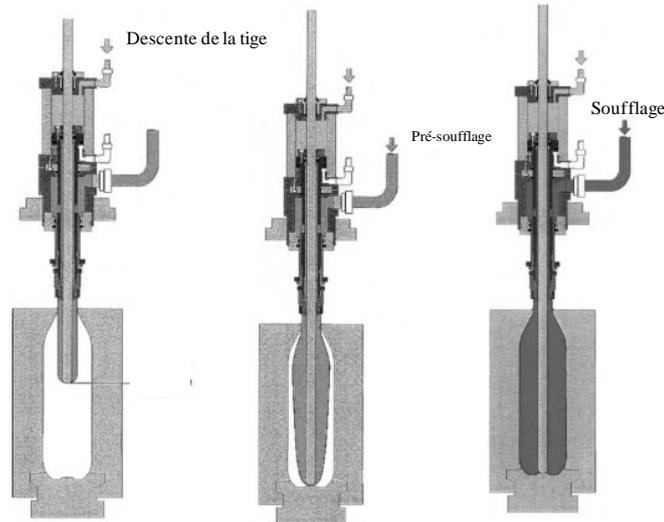


Figure 1-9 : Les étapes de l'étirage-soufflage par biorientation (Chevalier et al., 2001).

1.2.4. Le polylactide (PLA)

L'un des principaux handicaps des polymères pétrosourcés réside dans leur après-utilisation, ou dans d'autres termes, dans la fin de vie de ces matériaux. En effet, ces matériaux possèdent une durée de vie beaucoup plus longue que leurs durées d'utilisation, ce qui est à la base d'un grave problème concernant la gestion des déchets plastiques. L'une des solutions qui a été envisagée consiste en l'utilisation de polymères biodégradables, parmi lesquels figure le polylactide ou PLA qui est un polyester biosourcé connaissant un grand essor ces dix dernières années et se positionnant comme une alternative aux polymères pétrosourcés (Wyart, 2014).

Le PLA présente de nombreux avantages : il est biosourcé (issu de ressources renouvelables), sa production permet de faire des économies d'énergie et il est recyclable et biodégradable (Auras, Harte, & Selke, 2004). Initialement, il a été utilisé dès les années 70 dans le secteur biomédical pour produire des fils de suture, des enrobages de médicaments etc. Toutefois, il s'est rapidement avéré que son utilisation pourrait s'étendre vers les p-FCMs.

Le monomère de base du PLA est l'acide lactique. Il provient principalement de la fermentation bactérienne de matières premières amylacées ou cellulosiques. Parmi les matières premières cellulosiques, on peut distinguer la cellulose, le bois, les épis de maïs etc. Les amidons utilisés pour la synthèse de l'acide lactique proviennent entre autres du blé, de l'orge, du maïs, de la pomme de terre, du riz etc. Les bactéries utilisées pour la fermentation diffèrent selon la matière première. Les bactéries de la famille des *lactobacillus* sont les plus utilisées au niveau industriel. Agissant sur l'amidon de maïs, ces bactéries produisent parmi les plus grandes quantités d'acide lactique (0,935 g/g substrat) (Auras et al., 2004; John, Nampoothiri, & Pandey, 2009; Madhavan Nampoothiri, Nair, & John, 2010).

Le PLA est un polyester aliphatique obtenu par polycondensation de l'acide lactique. La production industrielle du PLA de haut poids moléculaire se fait principalement selon trois voies de polymérisation. Elles sont résumées dans la **figure 1-10**.

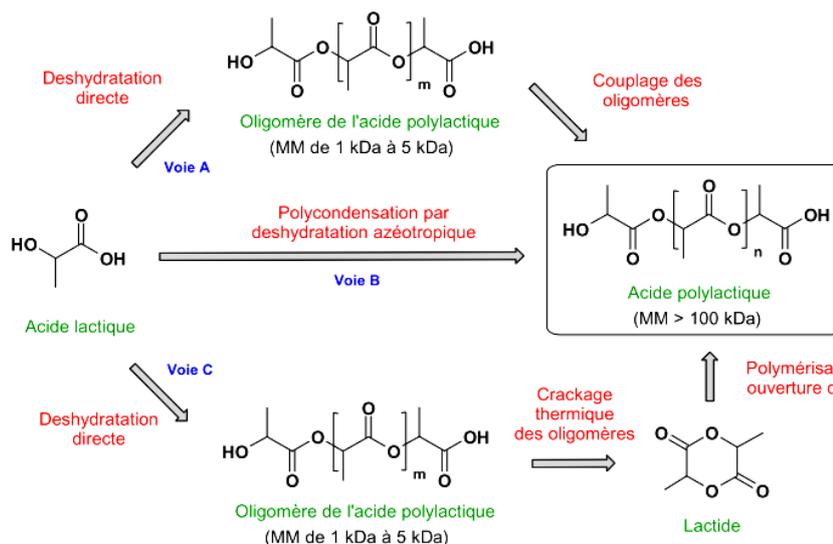


Figure 1-10 : Voies de synthèses pour l'obtention du PLA à haut poids moléculaire [(Lalane, 2010) adaptée de (Auras et al., 2004)].

La troisième voie de synthèse, appelée ROP ou *Ring Opening Polymerization*, passe par l'obtention de dimères de l'acide lactique appelés « lactides » dont la polymérisation par ouverture du cycle aboutit à des PLA à haut poids moléculaire, destinés aux applications commerciales (Auras et al., 2004).

Plusieurs défis et obstacles économiques et physico-chimiques sont encore à surmonter par le PLA afin d'achever une plus large extension dans le secteur des p-FCMs. Économiquement, son principal inconvénient c'est son prix élevé. Toutefois, des études économiques récentes ont

montré que l'utilisation de ce matériau dans le secteur des p-FCMs pourrait être rentable. De point de vue physico-chimique, les propriétés du PLA nécessitent de nombreuses améliorations afin d'aboutir à un polymère adapté aux exigences des p-FCMs. Parmi ses inconvénients, on distingue sa faible tenue thermique due à sa basse température de transition vitreuse, ses propriétés mécaniques insuffisantes, ses faibles propriétés barrière ainsi que son hydrolyse en présence d'humidité (Madhavan Nampoothiri et al., 2010). Tous ces points faibles ont limité l'utilisation du PLA à grandes échelles dans le secteur des p-FCMs. Cependant, un nombre important de travaux de recherche sont en cours afin d'améliorer ses caractéristiques et étendre la fourchette de ses applications. Le **tableau 1-4** regroupe les caractéristiques du PLA ainsi que ses applications industrielles actuelles en tant que p-FCM.

Tableau 1-4 : Principales propriétés, caractéristiques et applications du PLA.

Matériau	Propriétés et caractéristiques	Applications (p-FCMs)	Références
PLA	<ul style="list-style-type: none"> • Semi-cristallin • Densité = 1,25 • $T^{\circ}_{\text{fusion}} = 130-170^{\circ}\text{C}$ • T_g aux alentours de 60°C • Transparent • Faible élasticité • Biodégradable, biocompatible, compostable • Sensible à l'humidité 	<ul style="list-style-type: none"> • Accessoires de table (gobelets, plats, couvercles, coupes etc.) • Films et barquettes pour emballages de fromages, fruits et légumes frais, salades, pâtes fraîches etc. 	(Chomon, 2008) (Auras et al., 2004) (Wyart, 2014) (Colomines, Ducruet, Courgneau, Guinault, & Domenek, 2010)

1.3. Les substances volontairement ajoutées aux matériaux plastiques (*Intentionally added substances* : IAS)

Les substances volontairement ajoutées ou IAS regroupent, comme leur nomenclature l'indique, toutes les substances ajoutées volontairement durant les procédés de fabrication des matériaux plastiques et ayant une fonction soit durant la transformation de la matière plastique, soit dans le matériau final. Par conséquent, et d'une manière non exhaustive, les substances pouvant être considérées comme étant des IAS sont : les monomères et autres substances de départ, les auxiliaires de production de polymère et les additifs.

Cependant, une différence très importante existe entre ces familles de molécules considérées comme étant des IAS, surtout entre les additifs et le reste des substances. En effet, les monomères, les substances de départ et les auxiliaires de production sont utilisés pendant les réactions de polymérisation, pour les déclencher, les contrôler et pour créer un milieu propice à la fabrication du polymère. Ils sont ajoutés volontairement mais ne sont pas destinés à être

présents dans le matériau ou l'objet final. Ils doivent être consommés, le plus quantitativement possible, pendant la production du polymère. Par contre, la classe des additifs regroupe toute substance ajoutée volontairement à une matière plastique afin d'obtenir un effet physique ou chimique lors de la transformation de la matière plastique ou de modifier les caractéristiques physiques ou chimiques du matériau ou de l'objet final, et qui est destinée à être présente dans le matériau ou l'objet final (EU N°10/2011).

Dans ce qui suit et en respectant les définitions citées ci-dessus, nous diviserons les IAS en deux grandes familles, selon leurs fonctions durant la production et au sein du plastique : d'une part les monomères, les autres substances de départ et les auxiliaires de production et d'autre part les additifs.

1.3.1. Les monomères, les substances de départ et les auxiliaires de production

Cette catégorie regroupe plusieurs familles de substances parmi lesquelles nous citerons (Crompton, 2007; Fuzesséry, 1996; Gooch, 2002; Penu, 2011) :

- Les monomères de base tels que l'acide téréphtalique, le diméthyltéréphtalate et le bis (2-hydroxyéthyl) téréphtalate dans le cas du PET, le bisphénol A dans le cas des polycarbonates (PC), le bisphénol A diglycidyl éther (BADGE) et le bisphénol F diglycidyl éther (BFDGE) utilisés comme substances de départ pour la fabrication des vernis époxyphénoliques, le styrène, l'hexène etc.
- Les solvants tels que les alcanes linéaires (C₄-C₁₈), le cyclohexane, l'isobutane etc. utilisés surtout dans les procédés de fabrication des polyoléfines (procédé Ziegler).
- Les catalyseurs : des organométalliques à la base d'aluminium (Al), de chrome (Cr), de magnésium (Mg), de titane (Ti), d'antimoine (Sb), de zirconium (Zr), de lithium (Li), de sodium (Na) etc.
- Les initiateurs ou générateurs de radicaux libres : des peroxydes organiques (peroxyde de benzoyle, peroxyde de méthyle éthyle cétone etc.), des hydroperoxydes (t-amyl hydroperoxyde, t-butyl hydroperoxyde etc.), des sels de cuivre et de cobalt d'acide naphthénique etc.
- Les compatibilisants, les dispersants, les émulsifiants, les réticulants, les inhibiteurs de polymérisation etc.

1.3.2. Les additifs

La fabrication des polymères et l'élaboration des p-FCMs nécessitent l'utilisation d'additifs. Selon la fonction qu'ils exercent durant la transformation du matériau ou au sein du produit final, ils sont principalement divisés en deux catégories : les adjuvants technologiques qui modifient les propriétés du matériau et les stabilisants dont le rôle est de permettre aux polymères de conserver leurs propriétés physico-chimiques au cours du temps (Lezervant, 2007).

1.3.2.1. Les adjuvants technologiques

Les adjuvants technologiques permettent de modifier les propriétés du polymère afin d'améliorer sa machinabilité, sa mise en œuvre, ses propriétés mécaniques, optiques etc. On en distingue plusieurs familles qui sont généralement utilisées en quantités considérables et dont les plus importantes sont regroupées dans le **tableau 1-5** (Crompton, 2007; Gooch, 2002).

Tableau 1-5 : Les classes d'adjuvants technologiques utilisés dans les matériaux plastiques.

Adjuvants	Rôles et fonctions	Substances concernées
Colorants	Conférer une couleur au produit fini.	Noir de carbone; Dioxyde de titane et sulfure de zinc (blancs); Oxydes de fer (noir, marron, rouge, orange, jaune); Pigments de cadmium (rouge, jaune, orange); Oxydes de chrome (vert); Pigments organiques diazoïques, azoïques, périnone, naphthol, quinoline, anthraquinone etc.
Lubrifiants	Faciliter la machinabilité des polymères en réduisant les phénomènes de friction : au sein du polymère en améliorant sa viscosité (lubrifiant interne) et entre le polymère et les machines (lubrifiant externe).	Stéarates, paraffines, acides gras, silicones, érucamide, oléamide etc.
Charges, renforts, antichocs	Apporter une tenue thermique, chimique, mécanique et réduire les coûts.	Talc, calcaire, farine de bois, cellulose, fibre de verre etc.
Agents gonflants/ de gonflement/ d'expansion	Diminuer la densité du polymère et minimiser l'utilisation de matériau dans le produit fini.	Hydrocarbures aliphatiques (C ₄ -C ₇), mélange de carbonate de sodium et d'acide citrique, azo-dicarbonamide, toluène sulfonyl semicarbazide etc.
Antistatiques	Dissiper les charges statiques qui s'accumulent à la surface du matériau et qui provoquent le collage, l'attraction de la poussière etc.	Dérivés de glycol, de sels d'ammonium quaternaires surtout le diéthanolamide laurique etc.
Plastifiants	Moduler les propriétés mécaniques des polymères en abaissant la température de transition vitreuse (T _g).	Phtalates: de dibutyle (DBP), de benzylbutyle (BBP), de bis-2-éthylhexyle (DEHP); Adipates: de diéthylhexyle (DEHA), Citrates: de tri-n-butylacétyle, de triéthyle; Polyéthylène glycol (PEG) etc.

1.3.2.2. Les stabilisants

Les stabilisants possèdent des modes d'action très variés. Ils sont destinés à stabiliser et protéger le matériau durant sa transformation, pendant sa mise en œuvre ainsi que le produit fini durant la durée de son utilisation. Ils sont ajoutés seuls ou en mélange et à des quantités de l'ordre de quelques pourcents en masse.

Les dégradations subies par les matériaux plastiques, nécessitant leur stabilisation, sont : la dégradation thermomécanique qui se produit principalement durant les procédés de transformation, la photodégradation durant l'utilisation du produit fini ainsi que d'autres types de dégradations telles que l'hydrolyse, les agressions chimiques etc. Ces dégradations conduisent à une perte des propriétés optiques (perte de transparence, apparition d'une coloration etc.) ainsi que la perte des propriétés mécaniques du polymère exposé (Girois, 2013).

Le mode principal de dégradation des polymères fait appel à un mécanisme radicalaire d'oxydation amorcé par une source énergétique (lumineuse : photo-oxydation, thermique : thermo-oxydation ou thermomécanique) et l'oxygène de l'air. Afin de stabiliser le polymère et inhiber cette oxydation, trois types d'additifs doivent être incorporés : des stabilisateurs par absorption de la lumière, des inhibiteurs radicalaires (antioxydants primaires) et des décomposeurs d'hydroperoxydes (antioxydants secondaires). Des agents complexants peuvent être de même ajoutés pour inhiber les résidus de catalyseurs métalliques qui amorcent l'oxydation (Girois, 2013). La **figure 1-11** présente un schéma récapitulatif de l'oxydation des polymères avec les sites d'action des stabilisateurs concernés.

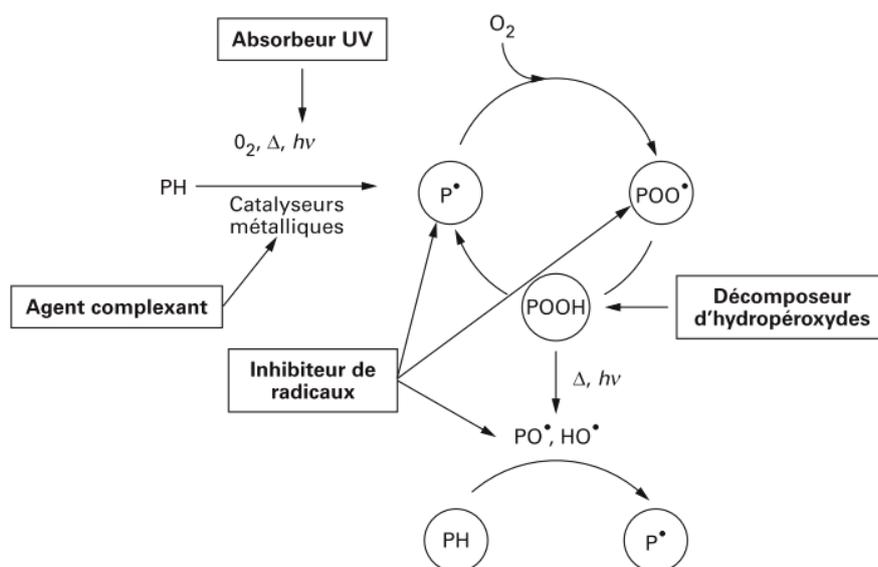


Figure 1-11 : Schéma général de l'inhibition de la thermo- et la photo-oxydation des polymères (Girois, 2013).

En outre, nous pouvons affecter d'autres additifs à la famille des stabilisants comme les ignifugeants ayant pour rôle de retarder l'inflammation des polymères ainsi que les fongicides et bactéricides qui combattent les attaques microbiennes contre les polymères et leurs additifs.

Le **tableau 1-6** récapitule les familles de stabilisants communément utilisées dans les formulations des p-FCMs, rappelle leurs fonctions et modes d'action ainsi que liste les substances les plus utilisées au niveau industriel (Girois, 2013; Gooch, 2002; Reingruber & Buchberger, 2010; Vitrac & Joly, 2008).

Tableau 1-6 : Les classes de stabilisants utilisés dans les formulations des matériaux plastiques.

Stabilisants	Rôles et fonctions	Substances concernées
Antioxydants primaires	Inhibiteurs de radicaux : réagissent avec les radicaux réactifs du polymère pour former des radicaux stables	Les antioxydants phénoliques : BHT, Irganox (3052, 1520, 231, 1076, 800, 1024, 245, 1330, 3114,1010), Isonox 129, Ethanox 330 etc.
Antioxydants secondaires	Décomposeurs d'hydroperoxydes	Les phosphites : Irgafos (38, 168, 126), Ultrinox (626, 640) etc.
Stabilisateurs à la lumière	Écrans aux rayonnements solaires (les absorbeurs UV) HALS (<i>hindered amines light stabilizers</i>) : amines encombrées	Chimassorb (81, 90, 119, 944), Uvitex OB55, Cyasorb 2908, Tinuvin (P, 622, 326, 320, 99, 770, 292), les pigments (noirs de carbone ; dioxyde de titane) etc.
Ignifugeants	Libèrent de l'eau Séparent la flamme du polymère	Les retardateurs de flamme bromés : les diphényloxydes polybromés etc.
Fongicides et bactéricides	Améliorent la résistance contre les microorganismes	Les dérivés de l'isothiazoline, du tributylétain, des phtalimides ; le sel de cuivre, de zinc et d'argent etc.

Chaque famille de polymère possède une tenue différente vis-à-vis des dégradations thermo-oxydatives et photo-oxydatives. Par conséquent, à chaque polymère correspond un type de stabilisation plus ou moins complexe. Les polyoléfinés, par exemple, sont les plus sensibles aux dégradations. Le PP l'est plus que le PE, ce qui implique l'utilisation de plusieurs stabilisants dans leurs formulations et à des quantités relativement élevées. Par contre, les polyesters comme le PET et le PLA sont relativement stables vis-à-vis de l'oxydation et nécessitent moins de stabilisants pour leur mise en œuvre. Ils sont toutefois sensibles à l'hydrolyse, ce qui nécessite un séchage des granulés avant leur mise en forme, et sont stabilisés contre les UV pour éviter leur vieillissement au cours de leur durée de vie (Girois, 2013).

1.4. Les substances involontairement ajoutées aux matériaux plastiques (*Non-intentionally added substances* : NIAS)

1.4.1. Définition

En plus des molécules volontairement ajoutées aux matériaux plastiques (additifs, substances de départ etc.), une deuxième catégorie de substances, à caractère non-intentionnel et imprévisible, a été mise en évidence dans les p-FCMs : ce sont les substances involontairement ou non-intentionnellement ajoutées (NIAS). Cette catégorie de substances regroupe, selon le règlement (EU) N°10/2011, toutes les impuretés dans les IAS utilisées, les intermédiaires de réaction formés au cours du processus de production ainsi que les produits de décomposition ou de réaction du polymère et de ces additifs. Dans la majorité des situations, les NIAS sont difficilement identifiables et quantifiables (Franz & Welle, 2008; Grob et al., 2010).

Les NIAS peuvent être classées sous les quatre catégories suivantes :

- Les impuretés introduites durant le procédé de fabrication des p-FCMs. Dans ce cas, les NIAS sont principalement des résidus de substances (solvants, produits de dégradations, sous-produits de réaction etc.) générés durant la production des IAS (monomères, additifs, etc.).
- Les contaminants : dans ce cas, les substances en question ne proviennent pas des IAS mais d'une source extérieure, principalement du procédé de fabrication (contamination croisée, substances issues des joints, tubes, machines utilisées dans le procédé, lubrifiants, produits de nettoyage des machines etc.) ainsi que du stockage et du transport des matières premières et des produits finis.
- Les intermédiaires de réaction : la majorité des réactions chimiques utilisées dans la fabrication des substances de départ surtout celles des monomères, sont des réactions qui se déroulent en plusieurs étapes. Des intermédiaires de réaction risquent de persister à chaque étape formant des NIAS dans le produit fini.
- Les produits de dégradation : cette catégorie constitue une grande partie des NIAS et regroupe tous les produits de dégradation du polymère, des IAS ainsi que d'autres NIAS se trouvant dans le matériau. Ils sont générés durant le procédé de transformation suite à une

décontamination par irradiation, durant le stockage etc., comme les produits de thermo-oxydation et de photo-oxydation, les oligomères etc.

1.4.2. NIAS identifiées dans les p-FCMs

L'identification des NIAS pouvant être présentes dans les p-FCMs constitue une tâche d'une grande complexité du fait du caractère aléatoire qui régit l'apparition de ces molécules dans le matériau. Un grand nombre d'études a été mené ces dernières années et dont les objectifs étaient d'identifier des NIAS présentes dans les p-FCMs, proposer des hypothèses quant à leurs sources et étudier leurs toxicités. Le **tableau 1-7** regroupe quelques exemples de NIAS identifiées dans les p-FCMs ainsi que leurs sources probables.

Il est à noter qu'une même molécule pourrait être considérée comme étant IAS dans certains cas et NIAS dans d'autres, ce qui pourrait créer des confusions quant au recensement des constituants des p-FCMs. Considérons le cas du phénol : cette molécule joue le rôle d'une substance de départ pour la synthèse du bisphénol-A (Nowińska & Kaleta, 2000), qui à son tour constitue le monomère de base des polycarbonates et des résines époxyphénoliques. Dans ce cas, des résidus de phénol dans le BPA sont considérés comme impuretés dans les substances de départ par suite des NIAS. D'autre part, le phénol peut être utilisé comme monomère, avec le formaldéhyde, dans la synthèse des résines phénoliques (Liu, Li, Li, Zhang, & Zhang, 2014). Dans ce cas, il est classé dans la catégorie des IAS du fait qu'il joue le rôle d'un monomère de base.

En outre, considérons le cas des oligomères qui constitue le cœur d'un débat concernant leur appartenance à la famille des NIAS ou pas. Ces molécules peuvent être utilisées intentionnellement (IAS) en tant que pré-polymères dans la réaction de polymérisation. D'autre part, elles peuvent persister en tant que sous-produits de la réaction de polymérisation ou en tant que produits de dégradation thermiques des polymères. Dans ce dernier cas, du fait que ces oligomères ne soient pas ajoutés intentionnellement, ils appartiennent ainsi à la catégorie des NIAS.

Ces deux exemples montrent que les questions sur l'identité des NIAS restent un sujet de débat. Des travaux supplémentaires seront nécessaires afin de construire une compréhension et une évaluation claires de cette famille de molécules et de leurs origines.

Tableau 1-7 : Quelques exemples de NIAS identifiées dans les p-FCMs.

p-FCM	NIAS	Origine/source probable	Référence
Polyoléfines (PP, PE) et PET	1,3- di-tert-butylbenzène ; 2,4-di-tert-butylphénol	Produits de dégradation de l'Irgafos 168	(Welle, Mauer, & Franz, 2002)
Bouteilles en PET et bouchons en PP et PEHD	Plusieurs familles de NIAS	Produits de dégradation du polymère (PET), sous-produits, contaminants, impuretés etc.	(Franz & Welle, 2008)
PP, PEHD, PS, PET, PVC et PA	Plusieurs familles de NIAS	Produits de réaction et de dégradation de substances de départ	(Bradley & Coulier, 2007)
Bouteilles en PET pour eau minérale	Plusieurs familles de NIAS	Produits de dégradation du polymère (PET), contaminants, impuretés etc.	(Bach et al., 2013, 2014; Bach, Dauchy, Chagnon, & Etienne, 2012)
Bouteilles en PP et PE ; ustensiles de cuisines en PA ; bouilleurs d'eau en PP-ABS	Plusieurs familles de NIAS	Produits de dégradation du polymère, sous-produits, contaminants, impuretés etc.	(Skjevraak et al., 2005) (Price, Zaleski, Hollnagel, Ketelslegers, & Han, 2014)
PET, PP, PE, PVC, vernis de boîtes de conserves, adhésifs, emballages actifs	Plusieurs familles de NIAS	Produits de dégradation du polymère, sous-produits, contaminants, impuretés etc.	(Nerin, Alfaro, Aznar, & Domeño, 2013)
p-FCMs	BPA, BADGEs et composés apparentés ; photo-initiateurs; composés perfluorés ; phtalates	Monomères et oligomères de vernis de boîtes de conserves, NIAS provenant des encres d'impression, contaminants etc.	(Héctor Gallart-Ayala, Núñez, & Lucci, 2013)
PP, PE	Oligomères saturés (<i>polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons</i> : <i>POSH</i>), autres NIAS	Produits de dégradation du polymère, des additifs (Irgafos 168), suite à un traitement de décontamination par irradiation, thermo-dégradation etc.	(Castillo et al., 2013) (Biedermann-Brem, Kasprick, Simat, & Grob, 2012)
Vernis époxyphénolique des boîtes de conserve	Plusieurs familles de NIAS	Oligomères issus du BADGE et du BPA, sous-produits, produits de réaction du BADGE avec l'eau, solvants, inhibiteurs de polymérisation etc.	(Grob et al., 2010)

Polyoléfines (PP et PE)	Plusieurs familles de NIAS	Produits de dégradation par irradiation de stabilisants du type : Irganox, Irgafos, Tinuvin et Chimassorb.	(Reingruber & Buchberger, 2010)
p-FCMs	Oligomères à bas poids moléculaires	Produits de dégradation, résidus de polymérisation etc.	(Nelson, Patton, Arvidson, Lee, & Twaroski, 2011)
Biberons (PC, PA, PP)	Alcanes, dérivés de benzène, 2,6-di-isopropylnaphtalène, 2,4-di-tert-butylphénol, BPA etc.	Produits de dégradation du polymère, sous-produits, contaminants, impuretés etc.	(Simoneau, Van den Eede, & Valzacchi, 2012)
PA	Oligomères cycliques	Sous-produits de polymérisation / polycondensation	(Heimrich, Bönsch, Nickl, & Simat, 2012)
PS, PP, PE, PVC	Plusieurs familles de NIAS	Substances identifiées dans les p-FCMs suite à un traitement de décontamination par irradiation	(Driffield et al., 2014; Tyapkova, Czerny, & Buettnet, 2009)
PE	Famille des 4-nonylphénols (4-NP)	Produits de dégradation de l'antioxydant secondaire tris (nonylphényl) phosphite (TNPP)	(Mottier et al., 2014)
Adhésifs utilisés dans les p-FCMs	Plusieurs familles de NIAS	Produits de dégradation de l'adhésif, sous-produits, contaminants, impuretés etc.	(Isella, Canellas, Bosetti, & Nerin, 2013; Pezo, Fedeli, Bosetti, & Nerin, 2012; Vera, Canellas, & Nerin, 2013)
Films d'enrobage	Composés organiques volatils (COVs)	Produits de dégradation du polymère, sous-produits, contaminants, impuretés etc.	(Panseri, Chiesa, Zecconi, Soncini, & De Noni, 2014)

2. SÉCURITÉ SANITAIRE DES MATÉRIAUX PLASTIQUES DESTINÉS AU CONTACT DES DENRÉES ALIMENTAIRES (P-FCMS)

De nos jours, les p-FCMs sont devenus omniprésents dans la vie de tout consommateur et sont en constante évolution donnant lieu à une surprenante diversification, leur permettant ainsi de gagner des domaines d'application supplémentaires dans le secteur agroalimentaire. Ce constat apparaît clairement dans la première partie de ce chapitre en présentant les chiffres correspondants, montrant la part des p-FCMs dans le secteur des matériaux plastiques.

Le rôle des p-FCMs est devenu incontournable surtout sous la forme d'emballages alimentaires en plastique. Ces derniers remplissent plusieurs tâches parmi lesquelles la protection de l'aliment (lumière, microorganismes, oxygène etc.), la conservation de ses qualités nutritionnelles et organoleptiques, la réduction du gaspillage alimentaire, une fonction marketing et informative, la traçabilité des aliments etc. (Marsh & Bugusu, 2007). Cependant, un matériau plastique n'est jamais inerte et des interactions avec l'aliment en contact sont inévitables conduisant à une altération des propriétés mécaniques de l'emballage, organoleptiques de l'aliment et éventuellement des risques toxicologiques pour le consommateur.

2.1. Interactions entre les p-FCMs et les denrées alimentaires en contact

Trois types d'interactions sont possibles entre le p-FCM et l'aliment en contact : la sorption, la perméation et la migration. Les principaux phénomènes qui contrôlent ces transferts sont illustrés dans la **figure 1-12**.

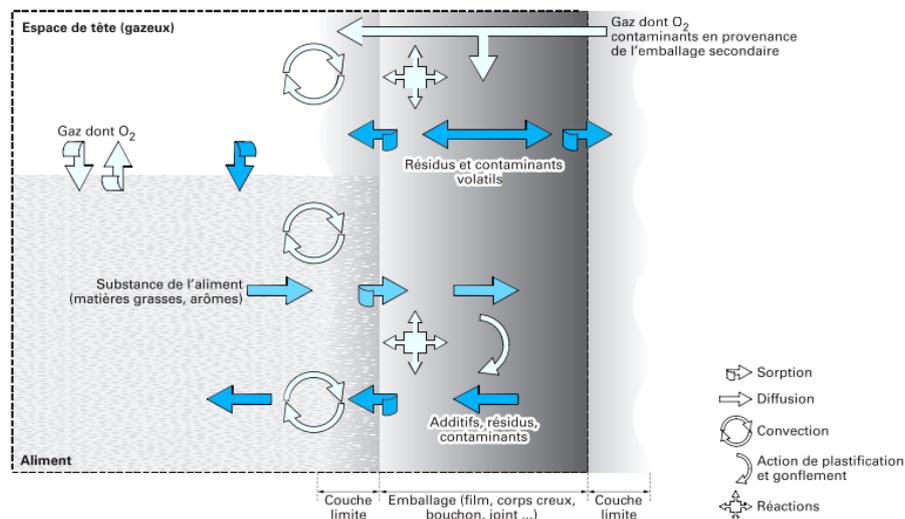


Figure 1-12 : Principaux transferts entre un p-FCM, l'aliment au contact et l'ambiance de stockage (Vitrac & Joly, 2008).

Les phénomènes de transfert représentés dans la **figure 1-12** sont interconnectés. En fait, les principaux mécanismes moléculaires et propriétés physico-chimiques, qui contrôlent les phénomènes d'interaction entre les matériaux plastiques et les aliments, sont en lien direct avec des paramètres cinétiques, surtout le coefficient de diffusion (D) des molécules au sein du matériau et de l'aliment. La diffusion constitue le processus par lequel une petite molécule est transférée au sein d'un système du fait des mouvements moléculaires aléatoires. Il s'agit d'un terme cinétique exprimant la mobilité de la substance transférée. Ce phénomène peut être décrit par la première loi de Fick qui établit une relation de proportionnalité entre la densité du flux de matière traversant le matériau par unité d'air, J (kg.m⁻².s⁻¹), et le gradient de concentration (C : kg.m⁻³) du diffusant normal à la section traversée (selon x) et où D (m².s⁻¹) représente le coefficient de diffusion.

$$J = - D \cdot \frac{\delta C}{\delta x}$$

Des paramètres thermodynamiques : les coefficients de partage (K) entre les différents compartiments du système en question (matériau, aliment, environnement) et le coefficient de solubilité (S) de la substance en question dans ces compartiments, sont de même impliqués dans le contrôle des phénomènes d'interactions. Ces paramètres cinétiques et thermodynamiques sont influencés par diverses propriétés du polymère, de l'aliment, de la substance échangée et de l'environnement extérieur (Vitrac & Joly, 2009).

Dans ce qui suit, nous allons détailler ces trois phénomènes d'interaction : perméation, sorption et migration ainsi que les facteurs qui les influencent. Les discussions se focaliseront sur leur implication dans la contamination des denrées alimentaires surtout que c'est cette contamination qui sonne l'alarme actuellement quant à la sécurité et la qualité des aliments en contact avec les p-FCMs.

2.1.1. La sorption

La sorption est l'assimilation des constituants de l'aliment par la paroi du matériau plastique, suivie par leur pénétration dans le polymère (Gnanasekharan & Floros, 1997). En effet, dans le cas d'une forte affinité entre l'aliment et le polymère, une sorption partielle de ses constituants (matières grasses, pigments, composés d'arôme etc.) peut avoir lieu (Vitrac & Joly, 2008). Cette sorption peut altérer les propriétés organoleptiques et nutritionnelles de l'aliment telles que la perte des composés d'arôme induisant un déséquilibre dans les profils sensoriels (Cayot,

Dury-Brun, Karbowiak, Savary, & Voilley, 2008; Ducruet et al., 2007; Lebossé, Ducruet, & Feigenbaum, 1997). En outre, elle peut entraîner une modification des propriétés physico-chimiques du polymère, favorisant ainsi la désorption des substances par l'emballage et conduisant à une contamination par migration dans l'aliment en contact. En effet, selon les quantités absorbées, le polymère peut être gonflé et plastifié, et ainsi perdre ses propriétés barrière (Colomines et al., 2010; Salazar, Domenek, Courgneau, & Ducruet, 2012; Salazar, Domenek, & Ducruet, 2014).

2.1.2. La perméation

La perméation se caractérise par le transfert de gaz, de vapeur d'eau ou de composés volatils à travers le p-FCM. Ce phénomène est contrôlé par les paramètres de diffusion (D) et de solubilité (S), paramètres qui vont permettre de définir les propriétés barrière des matériaux pour les solutés testés.

A une température donnée, le transport d'une molécule de gaz à travers d'une membrane homogène, peut être décrit sous la forme d'un processus à trois étapes :

- Condensation du pénétrant sur la face correspondant à la plus haute pression partielle du gaz considéré.
- Diffusion du gaz au travers de la membrane polymère du fait du gradient de concentration.
- Évaporation du côté aval.

Ainsi la perméabilité (P) est le produit d'un paramètre cinétique, le coefficient de diffusion D ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) et d'un paramètre thermodynamique, la solubilité (S), selon la relation :

$$P = D.S$$

Pour une molécule donnée, la perméation dépend du gradient de concentration, de son affinité thermodynamique au matériau et de ses caractéristiques physico-chimiques (volatilités, polarité etc.) (Gnanasekharan & Floros, 1997). La perméation est surtout étudiée dans le cas des emballages alimentaires plastiques notamment celle de l'O₂ et la vapeur d'eau vers l'aliment, le CO₂ vers l'extérieur de l'emballage et le passage des composés volatils de l'extérieur vers l'aliment et vis-versa. La **figure 1-13** regroupe des données de perméabilité à la vapeur d'eau et à l'oxygène des matériaux majoritairement utilisés pour le contact alimentaire.

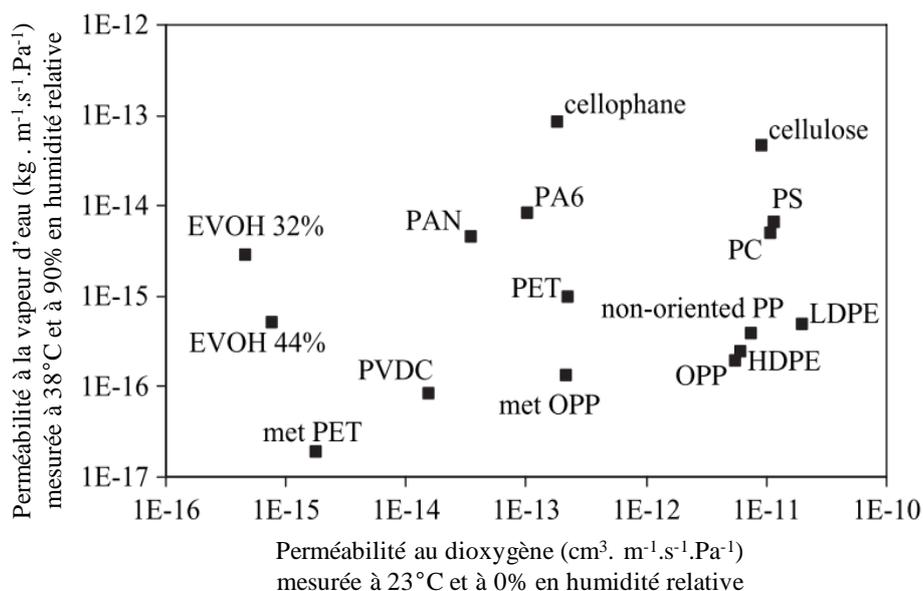


Figure 1-13 : Propriétés barrière à la vapeur d'eau et à l'oxygène des plusieurs p-FCMs (Dury-Brun, Chaliér, Desobry, & Voilley, 2007).

A partir de la **figure 1-13**, nous pouvons remarquer que le PET constitue une excellente barrière à l'O₂, comparativement à la majorité des PP et PE, qui pour leur part présentent de meilleures propriétés barrière à la vapeur d'eau.

Les perméations de l'O₂ et de la vapeur d'eau doivent être limitées afin d'éviter l'oxydation des constituants sensibles de l'aliment et la prolifération des microorganismes. La perméation du CO₂ est un facteur limitant pour un matériau d'emballage dans le cas du conditionnement de boissons gazeuses. Enfin, les matériaux doivent posséder de bonnes propriétés barrière aux composés d'arôme dans le cas d'un conditionnement de produits alimentaires ou cosmétiques dont l'arôme doit être préservé pendant le stockage (Bach, 2011; Berlinet, Brat, & Ducruet, 2008). En outre, la perméation pourrait engendrer une contamination de l'aliment par transfert de contaminants de l'environnement extérieur, à travers le matériau plastique, jusqu'aux denrées alimentaires. A titre d'exemple, cette situation peut se produire entre l'emballage secondaire (exemple boîte en carton) et l'aliment via une perméation au travers de l'emballage primaire. Les contaminants concernés sont généralement des solvants d'encres, des off-flaveurs etc. (Jung, Simat, & Altkofer, 2010; Vitrac & Joly, 2008).

2.1.3. La migration

La migration peut se définir comme le phénomène de transfert des constituants de l'emballage (IAS et NIAS) vers l'aliment au contact des p-FCMs. Ce type d'échange de matière constitue un problème majeur en ce qui concerne la sécurité et la qualité des denrées alimentaires au

contact des p-FCMs (Lau & Wong, 2000; Pocas & Hogg, 2007; Yang, Yaniger, Jordan, Klein, & Bittner, 2011). Toute substance (IAS et NIAS) non liée de manière covalente avec la matrice polymère est potentiellement susceptible de migrer vers l'aliment (migrants potentiels), mais seuls les composés de masse molaire inférieure à 1000 g/mol sont susceptibles de poser un risque sanitaire étant donné que les molécules de masses supérieures sont conventionnellement peu assimilées par le tractus gastro-intestinal (Koster et al., 2014; Nelson et al., 2011).

De façon générale, ce transfert de matière peut se produire pendant la production, le transport, le stockage, la cuisson ou même pendant l'utilisation du p-FCM (Bach, 2011). Le processus de migration de l'emballage polymérique vers le produit fini peut être décrit en trois étapes étroitement liées entre elles (Lau & Wong, 2000) :

- La diffusion du migrant à travers le polymère: gouvernée par le coefficient de diffusion D ($\text{m}^2.\text{s}^{-1}$).
- La solvation à l'interface polymère/aliment : contrôlée par le coefficient de partage (K).
- La dispersion de la molécule diffusante dans l'aliment, qui dépend de sa solubilité et de son coefficient de diffusion.

La migration est régie principalement par la diffusion, la solubilité et le partage, ce qui rend ces trois phénomènes d'interaction interdépendants, contrôlant ensembles les propriétés qualitatives et sanitaires de l'aliment au contact des p-FCMs.

2.1.4. Principaux facteurs régissant les phénomènes de transfert p-FCMs / aliments

Il existe plusieurs facteurs internes et externes susceptibles d'avoir un effet direct sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques qui contrôlent les transferts p-FCMs / aliments. Ces facteurs peuvent être répertoriés dans trois catégories liées à l'état structural et morphologique du matériau (taux de cristallinité, T_g etc.), à la nature chimique de la molécule diffusante (taille, polarité etc.) ainsi qu'aux conditions de contact (surface, durée, température, humidité relative etc.).

Le **tableau 1-8** rassemble ces principaux facteurs ainsi que les effets de leurs évolutions sur les transferts, par conséquent l'altération des propriétés qualitatives et sanitaires des denrées au contact.

Tableau 1-8 : Principaux facteurs affectant les phénomènes de transfert p-FCM / aliment, adapté de (Vitrac & Joly, 2008) et (George & Thomas, 2001).

Évolution du facteur	Conséquence sur les transferts	Exemple	Évolution du facteur	Conséquence sur les transferts	Exemple
Concentration du contaminant dans l'emballage ↗	↗	Incident de production, contamination etc.	Cristallinité du polymère ↗	↘	Zones cristallines: obstacles à la diffusion
Taille du contaminant ↘	↗	Une molécule de petite masse molaire et de structure moins encombrée diffuse plus vite	Temps de contact ↗	↗	Date limite d'utilisation optimale ou de consommation
Affinité chimique du contaminant pour l'aliment ↗	↗	Aliments gras (hydrophobes)	Surface de contact ↗	↗	Joint plus ou moins large, Adhésif de scellage
Affinité chimique de l'aliment pour le polymère ↗	↗	Sorption des constituants de l'aliment dans le matériau	Température de conditionnement, de conservation, de réchauffage / cuisson ↗	↗	Remplissage à chaud, pasteurisation, stérilisation, congélation, conservation à T° ambiante, microondes etc.

2.1.5. Cas de l'huile d'olive

L'huile d'olive figure comme l'un des constituants majeurs de la gastronomie méditerranéenne. Cet aliment est très consommé, non seulement pour sa saveur délicieuse, mais aussi pour son potentiel au niveau santé de l'homme, résultant principalement de la présence d'acides gras polyinsaturés, de composés phénoliques (tyrosol, hydroxytyrosol), des squalènes et de l'acide oléique (acide gras mono-insaturé) (Cajka et al., 2010).

L'huile d'olive n'est produite que durant une période limitée de l'année, d'où la nécessité d'une conservation prolongée dans un contenant pouvant assurer une préservation de la couleur, la saveur et les qualités nutritives. Les matériaux d'emballages généralement utilisés sont le verre, le fer-blanc, l'aluminium et l'acier inoxydable. De nos jours, les plastiques envahissent le marché de l'emballage des huiles d'olives surtout les bouteilles et les contenants en polyoléfines (PE, PP) et PET (Kiritsakis, Kanavouras, & Kiritsakis, 2002).

Toutefois, le contact entre les p-FCMs et les aliments gras suscite un problème majeur vis-à-vis de la sécurité du consommateur. En effet, une forte affinité de l'aliment pour le matériau,

qui est le cas des aliments hydrophobes entre autres les huiles végétales, provoque une sorption partielle de ses constituants volatils et non-volatils (matières grasses, pigments, composés d'arôme etc.) dans la matrice polymère. La sorption de volatils, surtout les composés d'arôme, affecte les qualités organoleptiques de l'huile qui peut perdre ses caractéristiques sensorielles. En outre, cette sorption peut entraîner une modification des propriétés physico-chimiques du p-FCMs (gonflement, plastification etc.), favorisant ainsi la diffusion des substances vers l'aliment qui sera plus facilement contaminé, ainsi que la détérioration des propriétés thermiques, mécaniques et barrière du p-FCMs (Arora & Halek, 1994; Gnanasekharan & Floros, 1997; Johansson & Leufvén, 1994; Kanavouras & Coutelieris, 2006; Kanavouras, Hernandez-Munoz, & Coutelieris, 2006; Kiritsakis et al., 2002; Riquet, Wolff, Laoubi, Vergnaud, & Feigenbaum, 1998; Salazar et al., 2014; Vitrac & Joly, 2008).

Cette sorption est influencée par les facteurs cités dans le paragraphe précédent, ayant un impact sur les paramètres cinétiques et thermodynamiques. En plus, les caractéristiques internes de l'huile d'olive jouent un rôle marqué dans cette sorption. A titre d'exemple, pour les polyoléfines, la sorption des acides gras augmente avec leurs longueurs de chaînes ce qui est probablement dû aux liaisons Vander Waals plus nombreuses entre le polymère et l'acide. De même, la sorption augmente avec le degré de saturation des acides gras ce qui est probablement dû au fait qu'une molécule insaturée possède une structure plus rigide (présence des doubles liaisons) et sorbe par suite plus lentement (Kanavouras et al., 2006).

2.2. Cadre réglementaire

La prévalence des matériaux plastiques au contact des aliments augmente aujourd'hui le besoin de la maîtrise de la nature et de la quantité de substances en provenance des p-FCMs, ingérées par le consommateur. La diversification des matériaux (multicouches, composites, emballages actifs ou intelligents), des traitements (traitements d'aseptisation, modifications chimiques, dépôts plasma...) et usages (par exemple, emballages recyclés) sont, entre autres, à l'origine d'une diversification des contaminants que ce soit des IAS ou des NIAS et d'une accentuation de la contamination des denrées au contact des p-FCMs (Vitrac & Joly, 2008)

Les réglementations en vigueur en Europe, aux États-Unis et à l'international sont indépendantes. Cependant, elles visent les mêmes objectifs : limiter l'exposition du consommateur aux substances issues des p-FCMs, notamment à celles dont les effets

toxicologiques sont connus, garantir la qualité des produits consommés et protéger l'environnement.

Régie par des organismes d'états ou communautaires, la réglementation est de nature obligatoire, engageant la responsabilité juridique du fabricant de produits finis tels que les emballages, les ustensiles culinaires, les machines et matériels pour l'industrie agroalimentaire, mais aussi du distributeur et de l'importateur. Elle peut ainsi imposer des exigences sur les matériaux et les objets concernant : leur composition et/ou la limite de migration de leurs constituants dans l'aliment et/ou leur condition d'emploi (Kozlowski, 2011).

2.2.1. *Législation européenne en vigueur*

En Europe et depuis les années 1970, la réglementation des matériaux au contact des aliments a été gérée par la Commission Européenne (CE), qui propose non seulement des directives, qui doivent être retranscrites en règlement pour chaque état membre, mais aussi des réglementations et des décisions qui s'appliquent directement à l'ensemble des états membres (Vitrac & Joly, 2008). Le Conseil Européen intervient lorsque des différences entre les législations nationales sont susceptibles d'entraver la libre circulation des produits et nécessitent un rapprochement des législations des états membres (Kozlowski, 2011).

La liste des législations européennes en vigueur représentée dans le schéma de la **figure 1-14**, regroupe les différentes directives cadres, les règlements concernant des matériaux spécifiques utilisés pour le contact alimentaire, ainsi que des substances spécifiques, dont la présence dans les aliments est jugée critique. L'accès à ces règlements est gratuit sur le site de la commission européenne, dans la rubrique « *Food Contact materials – Legislative Lists* » (www.ec.europa.eu/food/food/chemicalsafety/foodcontact/legisl_list_en.htm).

L'aptitude des matériaux à entrer en contact avec les aliments est régie par le règlement cadre (CE) 1935/2004 (*Règlement (CE) No 1935/2004 du parlement européen et du conseil du 27 octobre 2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE*, 2004). L'article 3 de cette réglementation impose un principe d'inertie pour tous les matériaux destinés à entrer en contact avec les aliments. Ces matériaux et objets doivent être fabriqués conformément aux bonnes pratiques de fabrication afin que dans les conditions normales ou prévisibles de leur emploi, ils ne puissent pas:

- Céder des constituants dans une quantité dangereuse pour la santé humaine,

- Entraîner une modification inacceptable de la composition de la denrée,
- Entraîner une altération des caractères organoleptiques de la denrée alimentaire.

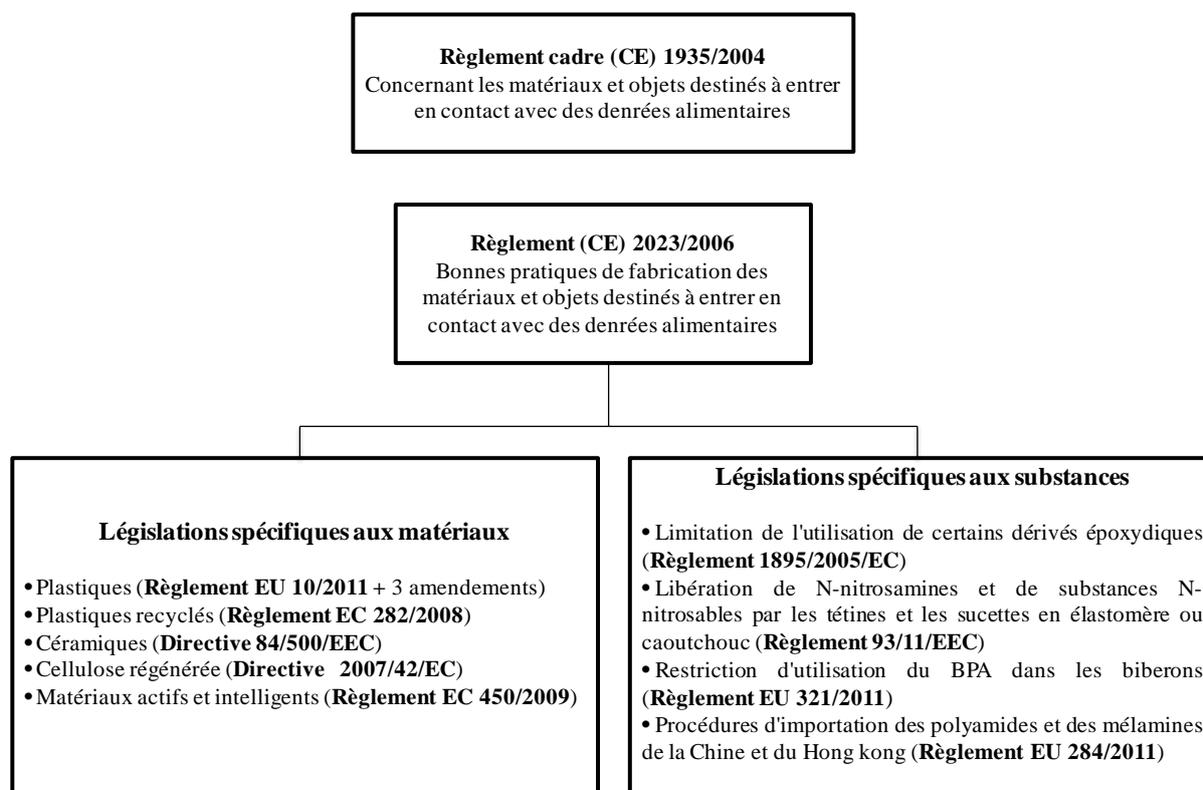


Figure 1-14 : Règlementation européenne des matériaux destinés au contact alimentaire.

En ce qui concerne les p-FCMs, le règlement (EU) N°10/2011, publié au Journal Officiel de la Commission Européenne le 14 janvier 2011, est entré en vigueur le 1^{er} avril 2011, abrogeant toutes les anciennes directives et règlements (2002/72/CE, 82/711/CEE et 85/572/CEE) et cela dans une tentative d'harmonisation de la réglementation européenne vis-à-vis des p-FCMs. Ce règlement est constitué de six chapitres parmi lesquels nous détaillerons le contenu du chapitre III qui évoque les exigences en matière de composition des p-FCMs. Ces exigences sont principalement régies par la liste de l'union (liste positive) des substances autorisées ainsi que les tests de migration qui serviront à la constitution de la déclaration de conformité des p-FCMs, dont la démarche est bien détaillée dans le règlement en question.

La liste positive regroupe toutes les substances autorisées à être utilisées intentionnellement (IAS) dans la fabrication des p-FCMs : monomères, autres substances de départ, macromolécules obtenues par fermentation microbienne, additifs et auxiliaires de production de polymères. Cette liste regroupe un total de 885 substances ou familles de substances autorisées. Des restrictions et des spécifications à l'utilisation des IAS figurent de même. A titre

d'exemple, les spécifications d'utilisation des phtalates exigent que ces molécules ne soient utilisées que dans des matériaux en contact avec des denrées alimentaires non-grasses.

En outre, le règlement définit deux limites de migration :

- La limite de migration globale (LMG) comme étant la quantité maximale autorisée de substances non volatiles cédées par un matériau ou objet aux simulants de denrées alimentaires. Elle est fixée à 60 mg/kg d'aliment ou 10 mg/dm² de matériau en contact avec l'aliment.
- La limite de migration spécifique (LMS) comme étant la quantité maximale autorisée d'une substance donnée, cédée par un matériau ou objet aux denrées alimentaires ou aux simulants de denrées alimentaires. Le règlement précise que les p-FCMs ne peuvent céder leurs constituants aux denrées alimentaires, en des quantités dépassant les limites de migration spécifique (LMS) établies dans la liste positive. Du fait que ces limites n'existent pas pour toutes ces substances, une limite de migration spécifique générique de 60 mg/kg s'applique aux substances pour lesquelles aucune limite de migration spécifique n'existe.

En vue de démontrer la conformité des p-FCMs vis-à-vis du contact alimentaire, il doit être prouvé que toutes les substances utilisées font partie de la liste positive. De même, le respect du niveau de migration des substances soumises à des LMS ainsi que la LMG, doit être contrôlé. Dans ce dernier cas, le règlement précise toutes les dispositions de base nécessaires à la réalisation des essais de migration spécifique et globale tels que : les préparations des échantillons, les exigences des méthodes d'analyses, les conditions d'essai (durées et températures de contact), les milieux simulants etc. (**annexe 1**).

En outre, le règlement (EU) N°10/2011 précise, à deux endroits (paragraphe d'introduction N°32 et dans le chapitre 2 de l'annexe V), la possibilité d'utiliser la modélisation pour remplacer les tests de migration, vu que ces essais peuvent être complexes, coûteux et longs. Cette prévision des niveaux de migration peut être calculée à partir de la teneur résiduelle de la substance dans le matériau ou l'objet en appliquant des modèles de diffusion généralement reconnus, fondés sur des données scientifiques et établis de manière à surestimer la migration réelle (Begley et al., 2005).

2.2.2. Aperçu sur la réglementation internationale

Afin de donner un aperçu sur les réglementations internationales, nous allons nous intéresser dans ce qui suit aux recommandations nord-américaines qui constituent, avec la réglementation européenne, les piliers de la réglementation au niveau international. En effet, la réglementation concernant les matériaux en contact avec les aliments est sous le contrôle de la FDA (Food and Drug Administration) qui dépend du ministère américain de la Santé et du Bien-être social (DHHS). Les réglementations concernant les matériaux en contact avec les aliments sont rassemblées dans le volume 21 « Aliments et Médicaments » du « Code of Federal Regulations » (CFR) ; les chapitres 170 jusqu'à 190 (Kozlowski, 2011) :

- www.fda.gov/Food/GuidanceRegulation/GuidanceDocumentsRegulatoryInformation/IngredientsAdditivesGRASPackaging/default.htm
- www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/PackagingFCS/default.htm

La FDA considère que toute substance pouvant parvenir, d'une façon involontaire, dans l'aliment, à partir de l'emballage ou de n'importe quel FCM, est un additif alimentaire indirect (*indirect food substance*). Les matériaux utilisés comme FCM sont décrits dans les paragraphes 174 à 178 (volume 21 du CFR) : généralités (174), adhésifs et revêtements organiques (175), papiers et cartons (176), polymères (177), adjuvants-aides à la production et désinfectants (178). Les substances, qu'elles soient ajoutées volontairement à l'aliment (additifs alimentaires) ou involontairement ajoutées (de provenance des p-FCM), obéissent au critère de « généralement reconnu comme sûr » ou « *generally recognized as safe (GRAS)* ». Des listes de ces substances figurent dans les paragraphes 184 (additifs alimentaires) et 186 (substances ajoutées involontairement à l'aliment) (Bhunja, Sablani, Tang, & Rasco, 2013).

L'esprit des recommandations nord-américaines est très semblable à celui de la réglementation européenne. La réglementation nord-américaine privilégie toutefois des autorisations de mise sur le marché pour une application donnée, incluant une molécule et/ou un p-FCM et/ou une utilisation particulière, plutôt que pour tous les usages d'une molécule. Le concept de liste positive ou négative n'existe pas. Les demandes de mise sur le marché (*food contact substance notifications : FCN*) pour un additif ou un matériau d'emballage s'appuient sur une évaluation de la migration dans l'aliment. Cette évaluation peut être obtenue à partir d'essais ou de calculs. Le résultat est utilisé pour surestimer l'exposition probable du consommateur au regard de

l'usage identifié de la substance et/ou du p-FCM. L'exposition est calculée en tenant compte de la représentativité du p-FCM au contact considéré (Vitrac & Joly, 2008).

Concernant la situation au Liban et dans les pays arabes, l'institution de normalisation du conseil de coopération des états arabes du golfe (CCG) a promulgué récemment une norme (GSO 2231 :2012), regroupant les exigences générales pour les matériaux destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, y compris les matériaux actifs et intelligents (www.gso.org.sa/standards/public/standardsList.seam).

Au Liban, l'institution de normalisation (Libnor) figure parmi les autorités règlementaires chargées de traiter le sujet des FCMs. Son catalogue (www.libnor.org) publié en 2014, regroupe plusieurs normes en relation avec les FCMs, entre autres celles regroupées dans le **tableau 1-9**.

Tableau 1-9 : Les normes libanaises (NL) concernant les matériaux destinés au contact alimentaire.

Numéro de la norme	Titre	Date de publication
NL 282	Matériaux plastiques et articles destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires	30/10/2003
NL 731	Le verre pour l'emballage des aliments	19/05/2005
NL 15593	L'emballage pour denrées alimentaires- Exigences de la gestion de l'hygiène dans la production	07/02/2013

La norme NL 282 a été adaptée de la directive européenne 2002/72/CE et regroupe les mêmes consignes concernant les limites de migration globale et spécifique, les conditions des tests de migration ainsi qu'une liste positive des substances autorisées pour l'utilisation en tant que monomère, substances de départ, aide à la production et additifs dans les p-FCMs.

En outre, les ministères libanais (agriculture, santé publique et économie) ont promulgué plusieurs décrets concernant les FCMs. A titre d'exemple, nous citons le décret N°474/1 du ministère de l'agriculture concernant l'emballage et l'étiquetage des produits agricoles (www.agriculture.gov.lb, www.moph.gov.lb).

2.2.3. Les NIAS dans la réglementation européenne et internationale

Jusqu'à présent, un nombre très limité de NIAS est réglementé et possède des limites maximales spécifiques autorisées. Le règlement européen (EU) N°10/2011, et à deux endroits (paragraphe d'introduction N°18 et 20), présente une explicitation limitée sur les NIAS,

surtout concernant les impuretés des substances de départ ainsi que les produits de réaction et de dégradation et précise clairement l'importance de la prise en compte de ces familles de molécules dans toute évaluation de conformité des p-FCMs. Un nombre très limité de NIAS figure dans ce règlement. Elles sont généralement affectées à des IAS et cela en tant qu'impuretés ou produits de dégradation. Quelques exemples sont cités ci-dessous :

- Amines primaires aromatiques (annexe II).
- Chlorodifluorométhane avec la restriction que le chlorofluorométhane ne dépasse pas 1mg/kg.
- Noir de carbone avec la restriction que le benzo(a)pyrène ne dépasse pas 0,25 mg/kg.
- Plusieurs antioxydants secondaires (phosphites) sont règlementés avec leurs produits d'oxydations (les phosphates) ainsi que dans d'autres cas avec leurs produits d'hydrolyses.

Ces tentatives de réglementations restent très restreintes relativement aux nombres de NIAS pouvant se trouver dans les p-FCMs. Toutefois, la réglementation européenne souligne le fait que la gestion des NIAS dans les p-FCMs est en relation étroite avec les bonnes pratiques de fabrication (BPF). Ces exigences doivent être appliquées durant toute la chaîne de production ainsi que durant le stockage et le transport des matières premières (IAS) et du produit fini.

En effet, le règlement cadre (EC) N°1935/2004 (*Règlement (CE) No 1935/2004 du parlement européen et du conseil du 27 octobre 2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE, 2004*) ainsi que le règlement (EU) N°10/2011, imposent la nécessité de l'application des BPF afin de garantir la conformité du produit fini vis-à-vis du contact alimentaire. Selon le règlement (EC) N°2023/2006 (*Commission regulation (EC) No 2023/2006 of 22 December 2006 on good manufacturing practice for materials and articles intended to come into contact with food, 2006*), une documentation élaborée doit accompagner le matériau durant toute la chaîne de production, en précisant à chaque étape les impuretés, les contaminants, les sous-produits etc. qui risquent d'être introduits dans le matériau.

Ainsi, un contrôle des substances de départ n'est pas suffisant et chaque étape du procédé doit être minutieusement contrôlée afin de limiter la génération et l'introduction de nouvelles NIAS. Selon ces principes, chaque intervenant durant la production des p-FCMs est considéré responsable de la conformité du produit fini. En outre, un échange d'informations le long de la chaîne de fabrication doit permettre de limiter le nombre et/ou la quantité de NIAS dans le

produit fini (Grob et al., 2010; Grob & Marmiroli, 2009; Grob, Stocker, & Colwell, 2009a, 2009b).

Dans les recommandations nord-américaines, la FDA exige, dans les demandes de mise sur le marché (*food contact substance notifications : FCN*) des FCMs, que :

- Les formules chimiques des produits de réactions ayant lieu durant les procédés de fabrication des FCMs, soient connues, y compris les réactions de dégradation catalytique.
- Les concentrations des impuretés majeures telles que les substances de départ résiduelles, les solvants, les aides à la production, les sous-produits et produits de dégradation, soient connues. Dans le cas des polymères, les résidus de monomères doivent être de même répertoriés.

Cependant, la FDA ne précise aucune ligne directrice sur la façon d'analyser ces NIAS dans les FCMs.

2.3. Problématique des plastiques recyclés destinés au contact des denrées alimentaires

L'importance croissante de la part des déchets de p-FCMs dans les déchets ménagers pose désormais un problème grave et présente une série de défis pour les pays industrialisés sur les plans politique, économique et environnemental. La répartition des déchets en plastique montre que leur principale source trouve son origine dans le domaine des emballages (Bezati, Froelich, Massardier, & Maris, 2011).

Des filières de valorisation (réutilisation, incinération, mise en décharge-landfilling etc.) et de recyclage (fibre textiles, sacs de magasins, FCMs recyclés etc.) ont été développées afin de pallier ce problème. La mise en décharge devient toutefois de plus en plus difficile en raison de la sensibilisation accrue du public envers ce sujet et la pollution des sols et des eaux souterraines qu'elle peut engendrer, et plus coûteuse du fait que la disponibilité des emplacements appropriés à cette fin est en baisse perpétuelle (Dodbiba & Fujita, 2004). Par ailleurs, l'incinération peut provoquer l'émission de gaz nocifs contenant du plomb et du cadmium, dangereux pour la santé humaine et l'environnement (Bezati et al., 2011; Dodbiba & Fujita, 2004). Pour ces deux raisons, le recyclage se présente comme la seule alternative pouvant résoudre le problème des déchets plastiques. Selon le bureau international de recyclage ("Bureau of International Recycling (BIR)," 2013), la production de plastique recyclé assure une réduction de 80-90% de la consommation d'énergie, comparée à la production de plastique

à partir de matériaux vierges. En outre, la directive N°94/62/EC (*European parliament and council directive 94/62/EC on packaging and packaging waste*, 1994) a préconisé la promotion du recyclage des déchets d'emballages plastiques en précisant que c'est la seule solution pour réduire leur impact et d'améliorer la gestion de leur fin de vie.

Des grandes avancées ont été accomplies dans le domaine du recyclage des plastiques pour des applications non alimentaires (aménagement paysager, fibres textiles, mobilier urbain, automobile etc.). Elles restent toutefois insuffisantes pour atteindre les objectifs de recyclage fixés par la Commission Européenne pour un polymère donné. Le recyclage en matériaux destinés à nouveau au contact alimentaire, gros consommateur de matière, peut contribuer à atteindre ces objectifs (Pennarun, 2001).

Les déchets plastiques peuvent être soumis à des traitements mécaniques basés sur des phénomènes physiques tels que le broyage, le lavage, le séchage, la regranulation etc., pour la production de matériaux et d'objets recyclés (Beigbeder, Perrin, Mascaro, & Lopez-Cuesta, 2013) ou être décomposés en monomères et en oligomères par dépolymérisation chimique (Aguado, Serrano, & San Miguel, 2007). Dans ce dernier cas, le règlement (CE) N°282/2008 précise clairement que les monomères et oligomères résultant de la dépolymérisation chimique ne doivent pas être traités différemment des monomères fabriqués par synthèse chimique et doivent être conformes aux spécifications et aux critères de pureté établis dans le règlement EU N°10/2011.

Dans ce contexte, un grand problème reste à affronter par les matériaux plastiques recyclés destinés au contact alimentaire. En fait, les déchets de p-FCMs peuvent être contaminés par des substances liées à leur utilisation antérieure, par un usage impropre accidentel ou par des substances provenant de matières plastiques non alimentaires. Il est donc nécessaire de définir des exigences spéciales pour garantir que les matériaux et objets produits à partir de matières plastiques recyclées et destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires respectent les exigences de l'article 3 du règlement (CE) N° 1935/2004.

Selon le règlement (CE) No 282/2008 relatif aux matériaux et aux objets en matière plastique recyclée destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires (*Commission regulation (EC) No 282/2008 of 27 March 2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending Regulation (EC) No 2023/2006*, 2008), il est nécessaire de combiner trois critères afin de contrôler la sécurité du produit final : les caractéristiques de la

matière première utilisée, l'efficacité du tri des déchets avant recyclage ainsi qu'un procédé adapté visant à éliminer les contaminations éventuelles.

En outre, l'étape du tri est cruciale afin que le matériau recyclé ait des propriétés physico-chimiques comparables à celles du matériau vierge. En fait, le recyclage nécessite la séparation des matériaux, apparaissant dans une masse de déchets de composition et de caractéristiques hétérogènes, en groupes constitués du même polymère. La présence d'impuretés dans les polymères, en raison du mauvais tri, induit une détérioration de la qualité du nouveau matériel recyclé, influe sur ses performances et, dans certains cas, rend le plastique recyclé inutilisable.

Cependant, cette séparation risque de ne pas être aussi simple car les plastiques possèdent, dans plusieurs cas, des propriétés physico-chimiques similaires, compliquant ainsi leurs séparations. Par conséquent, des stratégies de faibles coûts sont nécessaires afin d'assurer un tri rapide des plastiques, fournir un recyclage efficace des déchets plastiques et cela par l'intermédiaire d'un procédé, économiquement viable, pouvant maintenir un faible coût du plastique recyclé comparé aux résines vierges (Carvalho, Agante, & Durão, 2007; Maris, Aoussat, Naffrechoux, & Froelich, 2012).

Plusieurs techniques de tri ont été développées afin d'assurer la séparation la plus efficace possible entre les constituants des déchets plastiques. Le **tableau 1-10** récapitule la majorité de ces techniques en précisant les caractéristiques de chacune d'elles, ses avantages ainsi que ses limitations vis-à-vis de sa capacité à assurer un tri à 100% efficace.

Parmi les techniques analytiques utilisées dans le domaine du tri des matériaux plastiques, la spectroscopie proche infrarouge (NIR) serait la plus employée à l'échelle industrielle. Son principal avantage réside dans son acquisition rapide des spectres. Cependant, son incapacité à détecter les plastiques noirs constitue un grand défaut. La spectroscopie infrarouge, mais cette fois dans le domaine du moyen-infrarouge (MIR), peut pallier ce problème ainsi que produire des informations supplémentaires quant à la composition chimique du matériau, son taux de cristallinité etc. Son utilisation au niveau industriel reste toutefois limitée au tri des déchets du type : papiers, cartons, journaux, briques alimentaires, emballages ménagers recyclables etc.

La spectroscopie X a été proposée comme solution pour le tri des plastiques noirs, en détectant les retardateurs de flammes bromés, généralement incorporés aux plastiques, ou bien des traceurs spécifiques ajoutés à leurs formulations. Cependant, ces ajouts constituent un grand problème dans le cas des p-FCMs quant à la sécurité sanitaire de ces matériaux et les risques de migration de ces additifs en excès.

Tableau 1-10 : Les techniques de tri des matériaux plastiques en vue de leur recyclage.

Technique de tri	Caractéristiques	Avantages	Limitations	Références
Tri densimétrique et par flottaison	Séparation basée sur les différences de densité entre les polymères	<ul style="list-style-type: none"> • Faible coût • Utilisable pour la séparation de toutes les familles de polymère 	<ul style="list-style-type: none"> • Procédés lents / Séparation en étapes • Faible efficacité • Sensible aux changements de températures • Consomme de l'eau • Nécessite l'ajout d'agents de mouillage, des tampons etc. • Inefficace dans la séparation des polymères de densités similaires 	(Carvalho et al., 2007; Carvalho, Durão, & Ferreira, 2010; Pongstabodee, Kunachitpimol, & Damronglerd, 2008)
Tri électrostatique	Séparateurs triboélectriques	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité élevée • Faible coût • Procédé sec (sans eau) • Simple 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible aux changements d'humidité relative • Séparation de mélanges binaires • Nécessite des réductions de la contamination des surfaces • Séparation des plastiques ayant des différences significatives entre leurs constantes diélectriques 	(Hearn & Ballard, 2005; Wu, Li, & Xu, 2013)
	Spectroscopie de fluorescence X / UV	<ul style="list-style-type: none"> • Acquisition rapide • Peut détecter les traceurs dans les plastiques noirs 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessite l'ajout d'un traceur fluorescent (condition critique dans le cas des p-FCMs). 	(Bezati, Froelich, Massardier, & Maris, 2010; Bezati et al., 2011; Maris et al., 2012)
	Spectroscopie plasma (LIPS, LIBS)	<ul style="list-style-type: none"> • Efficacité de séparation élevée 	<ul style="list-style-type: none"> • Techniques difficilement automatisables • Temps d'acquisition long • Modification des surfaces après le traitement laser 	(Anzano, Casanova, Bermúdez, & Lasheras, 2006; Banaee & Tavassoli, 2012; Barbier et al., 2013)
Tri optique	Spectroscopie dans le domaine visible	<ul style="list-style-type: none"> • Acquisition rapide • Élimination des impuretés colorées 	<ul style="list-style-type: none"> • Séparation basée sur la couleur 	(Safavi, Masoumi, Mirian, & Tabrizchi, 2010)
	Spectroscopie Raman	<ul style="list-style-type: none"> • Empreintes de polymères bien résolues • Assure la séparation entre PEBD et PEHD 	-	(Allen, Kalivas, & Rodriguez, 1999)
	Imagerie hyperspectrale dans le proche infrarouge	<ul style="list-style-type: none"> • Acquisition rapide • Non destructive 	<ul style="list-style-type: none"> • Sensible aux changements de températures, de luminosité • Nécessite des corrections de l'image obtenue • Grande quantité de données • Incapable de détecter les plastiques noirs (colorés par le pigment noir de carbone) 	(Hu et al., 2013; Serranti, Gargiulo, & Bonifazi, 2011; Ulrici et al., 2013)
	Spectroscopie en proche infrarouge (NIR)	<ul style="list-style-type: none"> • Acquisition rapide • Non destructive • Facilement automatisable 	<ul style="list-style-type: none"> • Incapable de détecter les plastiques noirs (colorés par le pigment noir de carbone) 	(Beigbeder et al., 2013; Tachwali, Al-Assaf, & Al-Ali, 2007; Taurino, Pozzi, & Zanasi, 2010)

3. MÉTHODES D'ANALYSE DES MIGRANTS POTENTIELS : IAS ET NIAS

3.1. Principes généraux

L'une des tâches les plus difficiles quand un échantillon de p-FCM ou un aliment emballé arrive au laboratoire, est l'application de la procédure appropriée pour identifier les migrants potentiels du matériau ou ceux qui ont déjà migré dans l'aliment emballé. Une connaissance approfondie du matériau, de l'aliment et du procédé de fabrication, pourraient présenter un intérêt majeur quant aux travaux d'identification et/ou de quantification ultérieurs. En outre, une démarche analytique claire doit être adoptée afin de couvrir tous les composés susceptibles de présenter un risque de migration et par suite de contamination des denrées au contact des p-FCMs (Nerin et al., 2013).

En vue d'identifier et/ou quantifier les migrants potentiels (IAS et NIAS), deux approches (**figure 1-15**) peuvent être adoptées (Bhunja et al., 2013; García, Silva, Cooper, Franz, & Losada, 2006; Scholler, Vergnaud, Bouquant, Vergallen, & Feigenbaum, 2003; Silva, García, Cooper, Franz, & Losada, 2006):

- L'analyse du matériau plastique: cette approche permettrait d'identifier les migrants potentiels dans le matériau vierge (avant contact avec les denrées alimentaires), permettant ainsi de constituer une compréhension globale de l'identité des migrants potentiels ainsi que d'évaluer leurs concentrations initiales dans le matériau. Ces informations sont cruciales pour des évaluations ultérieures des migrations spécifiques dans les simulants/denrées alimentaires. En outre, à partir du moment où on connaît l'identité du migrant et sa concentration, des prédictions de sa migration par modélisation peuvent être effectuées, évitant ainsi les étapes complexes des tests de migration. De même, la concentration du migrant dans le matériau peut servir dans le cas du « *worst case scenario* », où une évaluation du risque de migration de la substance en question se base sur le principe que 100% de la concentration initiale de la substance se trouverait dans l'aliment en contact.
- Les tests de migration : dans ce cas, des tests d'interaction sont effectués selon les directives du règlement EU N°10/2011 (**annexe 1**) et cela en utilisant des simulants de denrées alimentaires ou l'aliment lui-même. Dans ce dernier cas, les analyses sont plus difficiles et complexes. Toutefois, les informations obtenues sont plus pertinentes.

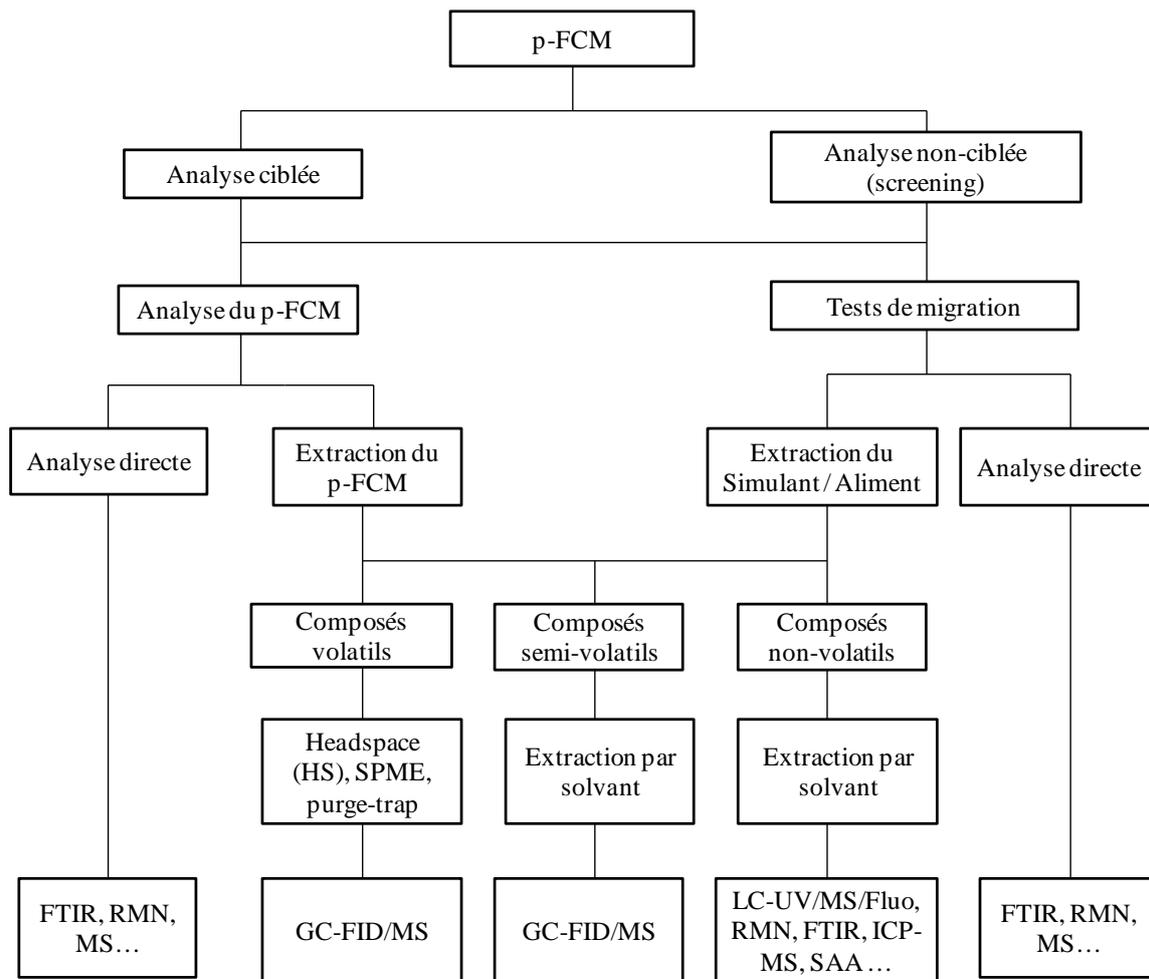


Figure 1-15 : Différentes approches adoptées pour l'identification et la quantification des migrants (IAS, NIAS).

L'un des avantages de la première approche est que la concentration du migrant potentiel est considérablement plus grande dans le p-FCM que celle qui peut être mesurée dans les simulants ou les denrées alimentaires ayant été en contact avec le matériau, ce qui pourrait éventuellement faciliter l'identification et la quantification (Nerin et al., 2013).

Dans les deux approches (analyse du p-FCM ou tests de migration), l'analyse peut être ciblée en visant un analyte ou une famille d'analytes connus ; ou bien non-ciblée, appelée aussi « *screening analytique* » (figure 1-15).

- L'analyse ciblée (*targeted analysis*) : cette approche est généralement adoptée dans les cas où l'identité de l'analyte ou de la famille d'analytes est connue ou bien peut être prédite. C'est généralement le cas des IAS et dans certains cas celui des NIAS prédictibles. Les méthodes analytiques sont généralement spécifiques à la substance ou la famille de substances recherchées (sélectivité, sensibilité, validité etc.). Des tests de migration spécifique peuvent être affectés à cette catégorie du fait que l'on cherche à quantifier une

substance connue. Plusieurs exemples peuvent être cités, tels que l'analyse des plastifiants dans les vernis de couvercles pour bocaux en verre (McCombie et al., 2012), l'analyse des anti-UV et stabilisants dans les PP (Choi & Jang, 2011), l'analyse des phtalates dans les p-FCMs ou bien dans les aliments emballés (Amiridou & Voutsas, 2011; Cao, 2008; Fierens et al., 2012; Shen, 2005) etc.

- L'analyse non-ciblée (*non-targeted analysis-screening*): cette approche globale est généralement adoptée dans le cas où les substances recherchées sont inconnues et imprédictibles, ce qui constitue principalement les cas des NIAS (Driffield et al., 2014; Koster et al., 2014; Price et al., 2014; Rothenbacher & Schwack, 2009; Skjevrak et al., 2005; Vera et al., 2013). Les méthodes analytiques utilisées dans ce cas consistent en une combinaison des stratégies analytiques (préparation d'échantillons, détection etc.) en vue de détecter le plus grand nombre possible de composés. Les substances ayant des masses excédant 1000 Da sont conventionnellement non-considérées. Généralement, on procède à des analyses qualitatives par cette approche globale, en se basant sur des comparaisons avec des bases de données établies auparavant. Cependant, la globalité des identifications est rarement accomplie. Des analyses semi-quantitatives peuvent être effectuées en utilisant un ou plusieurs étalons internes de structures similaires aux molécules susceptibles de se trouver dans le p-FCM ou dans le simulant/aliment en contact. Des approches utilisant les empreintes analytiques globales sont de plus en plus utilisées pour les screening de migrants. Dans ce cas, les objectifs sont généralement atteints suite à l'application de techniques chimiométriques appropriées afin de surmonter les complexités des signaux obtenus suite à l'analyse des p-FCMs/simulants/aliments (Zeng, Hugel, & Marriott, 2011).

Dans ce qui suit et en respectant le schéma de la **figure 1-15**, nous présenterons, d'une façon non-exhaustive, les différentes méthodologies analytiques utilisées pour l'analyse des p-FCMs, ainsi que celles appliquées dans les tests de migration (analyse des simulants/aliments), ayant pour buts principaux de construire une compréhension globale et complète de la composition du p-FCM ainsi que des identités et quantités de contaminants ayant migré dans l'aliment.

3.2. Analyse des p-FCMs

Plusieurs stratégies analytiques ont été proposées pour l'analyse des p-FCMs. La méthode générique consiste en une extraction des IAS/NIAS de la matrice polymère suivie de leur identification et dosage grâce aux méthodes chromatographiques et/ou spectrométriques appropriées. Des méthodes alternatives d'identification et de dosage directement dans les

matériaux, sans aucune extraction de celui-ci, existent aussi. Elles se basent principalement sur la spectroscopie infrarouge (IR) et récemment sur la spectrométrie de masse.

3.2.1. Méthodes d'analyse basées sur l'extraction du p-FCM

La méthodologie analytique (extraction, séparation et détection) dépend principalement de la volatilité des analytes en question. En conséquence, les méthodes d'analyse sont généralement divisées en trois catégories : les méthodes d'analyses des composés volatils, semi-volatils et non-volatils.

3.2.1.1. Méthodes d'analyses des composés volatils dans les p-FCMs

Les composés organiques volatils (COVs) constituent les substances volatiles généralement recherchées dans les p-FCMs. Le **tableau 1-11** regroupe des travaux d'analyse de composés volatils dans les p-FCMs avec les méthodes d'extraction et de détection correspondantes.

Tableau 1-11 : Méthodes d'analyses des composés volatils dans les p-FCMs.

p-FCM	Analytes	Méthode d'extraction	Séparation - détection	Référence
Granulés et films multicouches en PET et PEHD recyclés	COVs	HS-SPME	GC-MS	(Dutra et al., 2011)
Films multicouches cellulose/PE/Alu	COVs	HS-SPME MHS-SPME	GC-MS	(Ezquerro, Pons, & Tena, 2003; Ezquerro, Pons, & Tena, 2003)
PEHD, PP commerciaux	HALS	Pyrolyse	GC-MS	(Coulter, Kaal, Tienstra, & Hankemeier, 2005)
Bouteilles en PET recyclé	COVs	Pyrolyse	GC-MS	(Dimitrov, Kratofil Krehula, Ptíček Siročić, & Hrnjak-Murčić, 2013)
Adhésifs acryliques pour FCMs	NIAS volatiles	HS-SPME	GC-MS	(Canellas, Vera, Domeño, Alfaro, & Nerín, 2012)
Adhésifs polyuréthanes pour FCMs	NIAS volatiles	HS-SPME	GC-MS	(Félix, Isella, Bosetti, & Nerín, 2012)
Granulés de PET recyclés	COVs	HS-SPME	GC-MS	(Félix, Alfaro, & Nerín, 2011)
Granulés de PET recyclés	COVs	HS statique	GC-MS	(Nerín et al., 2003)
Bouteilles en PET / PET recyclé	COVs	HS dynamique	GC-FID-MS	(Fabris, Freire, Wagner, & Reyes, 2010)
Granulés de PP	Produits volatils d'irradiation γ	Extraction solvant par macération / SBSE	GC-O / GC-MS / GC-FID / GC-MS	(Tyapkova et al., 2009)
Films d'enrobage en PE, PVC	COVs	HS-SPME	GC-MS	(Panseri et al., 2014)

Les méthodologies analytiques consistent premièrement en un découpage/broyage des p-FCMs en vue d'augmenter la surface d'échange avec l'espace gazeux. Cet espace gazeux est ensuite extrait après enrichissement en COVs, induit par un chauffage à des températures appropriées. D'après le **tableau 1-11**, nous pouvons remarquer que les méthodes d'extraction des composés volatils sont principalement des techniques d'espaces de tête, parmi lesquelles la microextraction sur phase solide (HS-SPME), qui est la plus utilisée. L'extraction est ensuite suivie par des séparations en chromatographie gazeuse (GC) et des détections à l'aide du détecteur à ionisation de flamme (FID) en routine. La spectrométrie de masse (MS) est aussi largement utilisée pour effectuer des tentatives d'identification par comparaisons avec des banques de données spectrales de ces composés volatils, qui sont en majorité des NIAS de nature inconnue, présents dans les p-FCMs.

3.2.1.2. Méthodes d'analyse des composés semi-volatils dans les p-FCMs

Dans le cas des composés semi-volatils, la GC-FID-MS reste la méthode d'analyse de choix. Par contre, les extractions sont généralement effectuées par extraction solvants (extraction Soxhlet, extraction assistée par les microondes ou par les ultrasons, extraction par reflux, dissolution précipitation etc.), suivie d'une étape de clean-up et/ou de préconcentration (extraction sur phase solide : SPE à titre d'exemple) de l'extrait. Des extractions de l'espace de tête peuvent aussi être appliquées (HS-SPME, *purge and trap* etc.) (Koster et al., 2014). Parmi les composés semi-volatils des p-FCMs, les phtalates constituent la famille de composés les plus recherchés (Fierens et al., 2012; Petersen & Jensen, 2010; Shen, 2005).

3.2.1.3. Méthodes d'analyse des composés non-volatils dans les p-FCMs

Les composés non-volatils des p-FCMs sont généralement analysés par chromatographie liquide (HPLC) suite à l'extraction du matériau par l'intermédiaire d'un solvant organique approprié. Une sélection de références bibliographiques est regroupée dans le **tableau 1-12**. D'autres références, présentant des travaux sur des standards de composés ou sur des formulations réalisées au laboratoire, ont été citées afin d'élargir au maximum la vision sur les méthodologies en question. En consultant la colonne des composés non-volatils recherchés, nous pouvons remarquer que, dans la majorité des cas, ce sont des IAS (antioxydants, stabilisateurs à la lumière, monomères, etc.). Par ailleurs, un grand nombre de travaux s'est intéressé à la caractérisation des NIAS générées par la dégradation (thermo-dégradation ou dégradation suite aux traitements par irradiation) des polymères et de leurs additifs.

Tableau 1-12 : Méthodes d'analyse par chromatographie liquide (HPLC) des composés non-volatils (IAS et NIAS) dans les p-FCMs.

p-FCM	Analytes	Méthode d'extraction	Phase mobile	Mode de détection	Référence
- (Solutions standards)	Irganox (MD 1024, 1081, 1035, 3114, 1010, 1330,1076), Chimassorb 81, Tinuvin (234, 326, 327, 328), Irgafos (126, 38, 168).	-	Eau/ACN ESI : ajout de 25% NH ₄ ⁺ ou 10% HCOOH	MS : ESI, APCI, APPI (+/-)	(Himmelsbach, Buchberger, & Reingrubert, 2009)
- (Solutions standards)	Additifs et leurs produits de dégradation	SPE	ESI (+/-) : Eau (0,1 mM NH ₄ ⁺ + 0,01% HCOOH) / MeOH (1mM NH ₄ ⁺) APCI (+) : Eau (0,1 mM NH ₄ ⁺ + 0,01% HCOOH) / MeOH (2,5mM NH ₄ ⁺ + 0,1% HCOOH) APCI (-) : Eau (0,1 mM NH ₄ ⁺) / MeOH (0,1 mM NH ₄ ⁺)	MS : ESI, APCI (+/-)	(Pouech et al., 2014)
- (Solutions standards)	Produits d'hydrolyse des antioxydants phosphites	-	ACN/2-propanol	MS : APPI (+/-)	(Papanastasiou et al., 2008)
Plaques en PET	Produits de dégradation dans le PET irradié par des rayonnements gamma	Dissolution/précipitation	A : 0,1% HCOOH/Eau/ACN (95 :5) B : 0,1% HCOOH/ACN	MS : APCI (+/-)	(Buchalla & Begley, 2006)
Bouteilles et barquettes en PET	Monomères et oligomères	ASE	A : ACN + 0,05% CH ₃ COOH B : Eau + 0,05% CH ₃ COOH	MS : ESI (+/-)	(Kim & Lee, 2012)
Bouteilles en PET	Tinuvin 234	Dissolution/précipitation	Eau/ACN	UV	(Begley, Biles, Cunningham, & Piringger, 2004)
PP	Produits de dégradation d'antioxydants	Dissolution/précipitation	Eau/ACN	MS : ESI, APCI, APPI	(Reingrubert, Himmelsbach, Sauer, & Buchberger, 2010)
PP	Anti-UV et stabilisateurs	Macération	A : DCM/EtOH (80 :20) B : MeOH	UV/ MS : APCI (+)	(Choi & Jang, 2011)
Tuyaux en PP	Stabilisants	MAE	Eau/ACN	UV	(Sternbauer, Hintersteiner, Buchberger, Standler, & Marosits, 2013)
Granulés de PP, PE	Irganox (1010, 1076), Irgafos 168	Dissolution/précipitation	Eau/ACN	UV	(Green, Bai, Cheatham, Cong, & Yau, 2010)

Emballages PP, PE, PVC	Antioxydants (Irganox, Irgafos, Ethanox, BHT, BHA etc.)	MAE	Eau/MeOH	UV	(Dopico-García, López-Vilarínó, & González-Rodríguez, 2007)
Granulés de PP, PE	Irganox (PS802, 1010,1425), Irgafos 168	MAE	Eau/ACN/Isopropanol	UV	(Marcato & Vianello, 2000)
Films en PE	Plusieurs familles d'additifs	ASE	Eau/ACN	UV/MS : ESI, APCI (+)	(Garrido-López & Tena, 2005)
Granulés de PE	Santonox R	Soxhlet	Eau/ACN	UV	(Lundbäck, Strandberg, Albertsson, Hedenqvist, & Gedde, 2006)
Granulés de PEBD	Irganox 1076	Soxhlet	ACN	UV	(Molander et al., 1999)
PEBD + solutions standards	Antioxydants	Macération	MeOH/H ₂ O	DAD / MS : APCI (+/-)	(Block, Wynants, Kelchtermans, De Boer, & Compennolle, 2006)
Copolymère de PEG/PBT	Produits de dégradation de polyesters	Macération	ESI (+) : Eau/ACN (20 mM NH ₄ ⁺ , HCOO ⁻ /HCOOH ou Na ⁺ , HCOO ⁻ /HCOOH) ESI (-) : MeOH /H ₂ O	MS : ESI (+/-)	(Hayen, Deschamps, Grijpma, Feijen, & Karst, 2004)
Adhésifs de p-FCMs	NIAS non-volatiles	Macération	Eau (+ 0,1% HCOOH) / MeOH (+ 0,1% HCOOH)	MS : ESI (+/-)	(Vera et al., 2013)
Adhésifs de p-FCMs	IAS/NIAS non-volatiles	Macération	Eau (+ 0,1% HCOOH) / MeOH (+ 0,1% HCOOH)	MS : ESI (+)	(Isella et al., 2013)
Barquettes PC pour microonde	IAS/NIAS non-volatiles	Dissolution/précipitation	Eau/ACN	UV / Fluorescence	(Nerín, Fernández, Domeño, & Salafranca, 2003)
PA pour contact alimentaire	Oligomères cycliques	Dissolution/précipitation	Eau (+ 0,1% HCOOH) / MeOH	UV/MS : ESI (+)	(Heimrich et al., 2012)
p-FCMs	Tris (nonylphényl) phosphite (TNPP)	Macération	Eau/MeOH	MS : ESI	(Mottier et al., 2014)

Les extraits solvants nécessitent généralement des étapes ultérieures de clean-up (précipitation, SPE etc.), afin de réduire la quantité d'oligomères qui pourraient éventuellement nuire à l'analyse. Dans ce contexte, l'HPLC préparative peut être appliquée pour se débarrasser de cette fraction d'oligomères, simplifiant ainsi les analyses (Castillo et al., 2013). Les phases mobiles généralement utilisées sont constituées d'un mélange eau/acétonitrile, permettant l'élution des composés en question. Les temps d'analyse sont relativement longs, ce qui a amorcé l'utilisation de la chromatographie liquide ultra-haute performance (UPLC) qui opère à de très hauts débits. La détection s'effectue généralement par l'intermédiaire des détecteurs UV, étant donné que la majorité des additifs absorbent dans l'UV. Cependant, la spectrométrie de masse (MS) devient de plus en plus indispensable dans les analyses des extraits de p-FCMs, combinant les avantages de l'HPLC (séparation) et de la MS (identification), primordiaux pour les travaux de screening de NIAS.

En dehors des approches présentées dans le **tableau 1-12**, se basant sur des séparations des extraits par HPLC suivies par des détections UV/MS/FL etc., d'autres approches ont été développées pour l'analyse des extraits sans séparations ultérieures. Nous citons ici les travaux de Guillaume Gillet (Gillet, Vitrac, & Desobry, 2011) sur la prévision de la conformité des matériaux d'emballage par le couplage d'une analyse des extraits par FTIR avec la modélisation de coefficients de partage. Métois et al. (Métois, Scholler, Bouquant, & Feigenbaum, 1998) ont développé une méthode de quantification d'antioxydants et d'agents antistatiques par analyse directe des extraits par RMN. La spectrométrie de masse a aussi été utilisée en procédant par une infusion directe des extraits solvants dans la source d'ionisation du spectromètre de masse (Klampfl, 2013).

Plusieurs revues ont été publiées, regroupant les avancements des travaux scientifiques dans le domaine de l'analyse des composés semi-volatils dans les p-FCMs, et parmi lesquelles nous citons les références suivantes : (Reingruber & Buchberger, 2010), (Buchberger & Stiftinger, 2012), (Gallart-Ayala et al., 2013) et (Klampfl, 2013).

3.2.2. Méthodes d'analyse directe des p-FCMs

En vue d'une analyse directe des p-FCMs, sans aucune extraction préalable, des méthodes basées sur les spectroscopies Raman et RMN (Mauricio-Iglesias, Guillard, Gontard, & Peyron, 2009) ont été proposées. Cependant, la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) dans le proche et le moyen infrarouge, reste la technique la plus largement utilisée dans ce domaine, du fait qu'elle soit plus accessible aux laboratoires et surtout dans un contexte

industriel. Plusieurs méthodes par FTIR ont été proposées et appliquées pour l'identification et la quantification d'additifs directement par l'acquisition de spectres du matériau plastique. Le **tableau 1-13** regroupe quelques-unes de ces méthodes.

Tableau 1-13 : Méthodes d'analyse directe des matériaux plastiques par FTIR.

p-FCM	Analytes	Méthode d'analyse	Référence
Plaques et films en PE	Antioxydants phosphorylés	ATR-MIR	(Földes, Maloschik, Kriston, Staniek, & Pukánszky, 2006)
Films en PE	HALS	ATR-MIR	(Vitali, 2001)
Barquettes en PEHD	Irgafos 168	ATR-MIR	(Carlsson, Krzymien, Deschênes, Mercier, & Vachon, 2001)
Films PEBD	Irganox 1076	MIR	(Möller, Gevert, & Holmström, 2001)
Films PEBD	Uvitex OB	Transmission-MIR	(Mauricio-Iglesias et al., 2009)

L'intérêt de cette approche est d'éviter l'étape d'extraction des additifs de la matrice plastique surtout qu'elle n'est pas toujours complète et qu'elle occasionne des dégradations de certains composés sensibles dans les solvants. La réflexion totale atténuée (ATR : *attenuated total reflectance*) constitue la technique d'échantillonnage spectral de choix. Les analyses sont, dans la majorité des cas, effectuées dans le domaine du moyen infrarouge (MIR), s'étendant entre 4000 et 400 cm^{-1} .

Par ailleurs, des techniques basées sur l'analyse directe du matériau par spectrométrie de masse, ont été récemment développées. Ces approches se basent sur le bombardement de la surface du matériau par des faisceaux d'ions, par un laser etc. suivi par l'analyse des ions éjectés (Haunschmidt, Klampfl, Buchberger, & Hertsens, 2010; Klampfl, 2013).

3.3. Tests de migration : analyse du simulant/aliment après contact avec les p-FCMs

Les tests de migration constituent une méthode pertinente pour la caractérisation du transfert des IAS et NIAS vers les denrées alimentaires au contact des p-FCMs. Ces tests sont généralement effectués en exposant le matériau plastique à un liquide simulateur (revoir paragraphe 2.2) ou en considérant les denrées alimentaires après contact avec celui-ci. Les liquides simulant ou les denrées alimentaires sont ensuite analysés afin d'identifier et/ou quantifier les migrants (IAS et NIAS). Plusieurs migrants ont été identifiés suite à des tests d'interaction avec des denrées alimentaires (Bhunja et al., 2013). Nous citons les études des interactions entre les p-FCMs et la viande (Sanches Silva, Cruz, Sendón Garcia, Franz, & Paseiro Losada, 2007), les fromages (Panseri et al., 2014), les eaux minérales (Al Rayes,

Saliba, Ghanem, & Randon, 2012; Bach et al., 2014) etc. Dans ce qui suit, nous présenterons une revue bibliographique sur les méthodologies utilisées pour l'identification et la quantification des IAS et NIAS dans les huiles d'olive. Nous nous sommes intéressés à l'huile d'olive du fait de son importance en tant que milieu simulant du règlement européen (**annexe 1**) ainsi que sa problématique en tant qu'aliment gras vis-à-vis de l'interaction avec les p-FCMs (revoir le paragraphe 2.1.5).

Les méthodologies d'analyse des IAS et NIAS dans l'huile d'olive (simulant/aliment) peuvent être classées selon le même schéma que celui adopté dans le cas de l'analyse du matériau plastique (**figure 1-15**), en considérant cependant les spécificités des préparations des échantillons dans le cas de l'huile d'olive, qui constitue l'une des matrices alimentaires les plus complexes à analyser.

Considérons premièrement le cas des migrants strictement volatils. Les techniques d'extraction de l'espace de tête de l'huile par HS ou HS-SPME/GC-MS constituent des méthodes de choix. Cependant, les profils chromatographiques des composés volatils sont d'une grande complexité, due au grand nombre de composés d'arôme initialement présents dans l'huile d'olive, ce qui rend l'identification des composés, provenant du p-FCM, quasi-impossible. Cela explique probablement le nombre très limité de travaux scientifiques sur l'identification des migrants volatils dans les huiles végétales. Une autre raison réside dans le fait que les composés volatils présents dans l'huile peuvent parvenir de plusieurs sources autres que le matériau plastique au contact. Ces composés volatils peuvent être présents naturellement ou produits par les phénomènes d'oxydation de l'huile, provenir d'une contamination durant les procédés de pressage, d'embouteillage etc. Parmi les travaux publiés, concernant l'analyse des contaminants volatils des huiles d'olive, nous citons l'analyse par HS-SPME /GC-MS des BTEXS (Gilbert-López, Robles-Molina, García-Reyes, & Molina-Díaz, 2010; Peña, Cárdenas, Gallego, & Valcárcel, 2004) et des phtalates (Nanni et al., 2011; Rios, Morales, & Márquez-Ruiz, 2010). Ces travaux ne précisent pas les sources de ces composés volatils mais signalent que les matériaux plastiques peuvent constituer des sources probables d'une telle contamination.

En ce qui concerne les migrants semi-volatils et non-volatils, un très grand nombre de travaux a été publié sur l'identification et la quantification des contaminants provenant des p-FCMs (**tableau 1-14**). Cela est probablement dû au fait que l'huile d'olive constituait le simulant des matrices alimentaires grasses dans la réglementation européenne.

Tableau 1-14 : Méthodes d'analyse des migrants semi et non-volatils dans les huiles d'olive après contact avec les p-FCMs.

p-FCM	Migrants recherchés	Simulant /Aliment	Tests d'interaction	Préparation de l'échantillon	Méthode d'analyse	Référence
Emballages en LDPE, HDPE, PP, PVC, PET	BHA, BHT, AO 2246, 425, Ethanox 330, Irganox (1010,1076), Irgafos 168	Huile d'olive	10 jours à 40°C	Dilution de 2 g d'huile dans 5 mL de THF	HPLC-UV	(Dopico-García et al., 2007)
PS, HIPS, HDPE	Chimassorb 81, Irganox (245, 1035), Uvitec OB	Huile d'olive	2 h à 100°C	Dilution de 5 g d'huile dans 25 mL de solvant / Pour l'Irganox 1035: extraction de 5 g d'huile pour 1 min avec 4 mL d'ACN	HPLC-UV-FL et spectrofluorimétrie directe pour l'Uvitec OB	(Quinto-Fernández, Pérez-Lamela, & Simal-Gándara, 2003)
Films étirables en PVC	BPA	Huile d'olive	10 jours à 40°C	Dilution de 1 mL d'huile avec 1 mL de n-heptane suivie par une extraction avec 2mL d'ACN et d'une centrifugation pour 5 min	HPLC-UV-FL	(López-Cervantes & Paseiro-Losada, 2003)
Vernis en PVC des couvercles pour bocaux en verre	Polyadipates	Huile d'olive	Pasteurisation / stérilisation suivies par 10 jours à 40°C ou 20 jours à 60°C	Transésterification des adipates en esters butyliques directement dans l'huile homogénéisée	GC-MS pour l'évaluation de la migration globale et SEC suivie par GC-MS pour les tests de migration spécifique	(Biedermann & Grob, 2006; Biedermann et al., 2008; McCombie et al., 2012)
Vernis en PVC des bocaux en verre	ESBO	Huile d'olive	Pasteurisation / stérilisation suivies par 10 jours à 40°C ou 20 jours à 60°C	Transésterification des ESBO en esters méthyliques d'acide linoléique directement dans l'huile homogénéisée	Couplage HPLC-GC-FID	(Fankhauser-Noti & Grob, 2006; McCombie et al., 2012)
Bouteilles en PET	Tinuvin 234	Huile de noix de coco (Miglyol)	40, 50, 60 et 70°C	Dissolution de 4 g de Miglyol dans 100 mL d'hexane suivie par une SPE. Elution du Tinuvin 234 de la cartouche à l'aide de 5 mL d'ACN	HPLC-UV	(T. H. Begley et al., 2004)
Bouteilles en PET	Tinuvin P	Huile d'olive et de soja	2-10 jours à 40°C	Isolation du Tinuvin P des huiles par la SEC	GC-MS	(Monteiro, Nerín, & Reyes, 1999)
p-FCMs en Nylon-12	Monomères et oligomères	Huile d'olive	10 jours à 40°C	Clean-up par la SEC	HPLC-MS	(Stoffers, Brandl, Linsen, & Franz, 2003)
Sacs en Nylon-6 pour microonde	Monomères et oligomères	Huile d'olive	1 h à 175°C	Dilution de 80 mL d'huile dans le diéthyléther suivie par une extraction avec un mélange eau/méthanol (80:20). Evaporation par évaporateur rotatif jusqu'à 3 mL et filtration	HPLC-MS	(Soto-Valdez, Gramshaw, & Vandenburg, 1997)

Le **tableau 1-14** regroupe une sélection de travaux publiés dans ce domaine où nous pouvons discerner l'utilisation de plusieurs tests d'interaction pour l'évaluation de la migration des contaminants vers l'huile d'olive. Le test de 10 jours à 40°C est toutefois le plus appliqué, répondant aux exigences réglementaires. L'identification et la quantification des IAS/NIAS semi- et non-volatiles dans les huiles d'olive ont été effectuées par l'intermédiaire d'approches variées. L'analyse directe de l'huile par HPLC, après dilution dans un solvant approprié, a été utilisée. Des approches classiques par extraction des huiles suivies par une analyse HPLC ont de même été proposées. Les techniques de clean-up et d'extraction utilisées sont, entre autre : la SPE, la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) et les polymères à empreintes moléculaires MIP (*Molecular imprinted polymers* (Dopico-García, Cela-Perez, Lopez-Vilarino, Gonzalez-Rodriguez, & Barral-Losada, 2011)) etc. La GC a été aussi utilisée mais suite à la dérivation des analytes en produits volatils.

4. LA CHIMIOMÉTRIE : OUTIL INDISPENSABLE POUR LES TRAITEMENTS DES DONNÉES ISSUES DES MÉTHODES ANALYTIQUES

Durant les dernières années, les techniques instrumentales d'analyse ont connu un grand développement afin de répondre aux exigences, de plus en plus pointues, de la chimie analytique. Cet essor a induit une génération de données de plus en plus nombreuses et complexes, rendant l'information pertinente difficile à extraire. Différents domaines sont impliqués : pharmaceutique, cosmétique, agro-alimentaire, médical, environnemental etc. Toutefois, la sécurité sanitaire, à laquelle nous nous intéressons dans ce travail, constitue l'un des secteurs les plus touchés par ces développements, en raison de la complexité des matrices alimentaires à analyser ainsi qu'aux réglementations internationales de plus en plus contraignantes.

Dans ce contexte, la chimiométrie se présente comme un partenaire indispensable à la chimie analytique, permettant d'extraire l'information et les connaissances dissimulées dans les ensembles de données de grandes dimensions. Plusieurs définitions du terme « Chimiométrie » ont été proposées, parmi lesquelles nous retiendrons la suivante : la chimiométrie est la discipline de la chimie qui utilise des méthodes mathématiques, statistiques et d'autres employant une logique formelle pour planifier ou sélectionner des expériences et des procédures expérimentales optimales, pour extraire le maximum d'informations pertinentes à partir de l'analyse des données chimiques et pour comprendre des systèmes chimiques. Un

grand nombre d'objectifs peut être achevé suite au couplage analyse chimique/chimiométrie, parmi lesquels nous citons : la planification et l'optimisation des expériences, l'amélioration de la qualité des données, l'identification et la quantification de composés chimiques, les screening analytiques, les études des empreintes analytiques pour des buts de classification, de répression de fraudes..., la modélisation etc.

Dans ce qui suit, nous discuterons l'implication de la chimiométrie dans deux principales questions auxquelles fait face la chimie analytique moderne : la planification et l'optimisation des méthodologies analytiques ainsi que l'analyse multivariée des bases de données complexes.

4.1. La planification et l'optimisation des méthodologies analytiques

En chimie analytique, il est très fréquent de souhaiter analyser un phénomène dépendant de différents paramètres. La méthode élémentaire d'optimisation (*one-variable-at-a-time*) n'est pas toujours la meilleure : elle consiste à faire varier un seul paramètre à la fois et à bloquer tous les autres. Dans ce cas, la variation de la réponse mesurée dépend uniquement de l'influence du changement de ce facteur. Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chacun d'eux. Avec cette méthode, on remarque que les valeurs prises par chaque paramètre n'apparaissent pas le même nombre de fois, donc on n'obtient pas la même incertitude sur l'information relative à chaque valeur prise par chaque facteur, ce qui constitue un premier problème. De plus, le domaine expérimental n'est pas entièrement exploré, les interactions entre les facteurs ne sont pas prises en compte ainsi qu'un très grand nombre d'expériences devrait être accompli, ce qui rend inacceptables la durée et le coût des expériences.

La méthode des plans d'expériences va donc aider l'expérimentateur à structurer sa recherche, à confronter et à valider ses propres hypothèses ainsi qu'à mieux comprendre les phénomènes étudiés. Les plans d'expériences appliqués à l'étude des surfaces de réponses (*RSM : response surface methodology*) permettent de résoudre des problèmes d'optimisation. Cette méthode permet, à partir d'un modèle polynomial, de déterminer à quelles valeurs les facteurs d'entrée d'un dispositif doivent être ajustés pour obtenir la ou les réponses souhaitées (Bezerra, Santelli, Oliveira, Villar, & Escalera, 2008; Candiotti, De Zan, Cámara, & Goicoechea, 2014). Le schéma généralement adopté est représenté dans la **figure 1-16**.

La méthodologie des surfaces de réponses (RSM) a été fréquemment utilisée afin de développer des méthodes optimales ainsi que de répondre à divers problèmes en chimie

analytique. A titre d'exemples, nous citons : l'optimisation des séparations chromatographiques (composition des phases mobile, effet du pH, de la température etc.) (Ferreira et al., 2007), l'optimisation des extractions (extraction par fluide supercritique, extraction assistée par les microondes (MAE), microextraction sur phase solide (SPME), extraction sur phase solide (SPE)...) (Garrido-López & Tena, 2005; Poinot et al., 2007; Polo, Llompарт, Garcia-Jares, & Cela, 2005; Sousa et al., 2006), l'optimisation des rendements de réactions de dérivation etc.

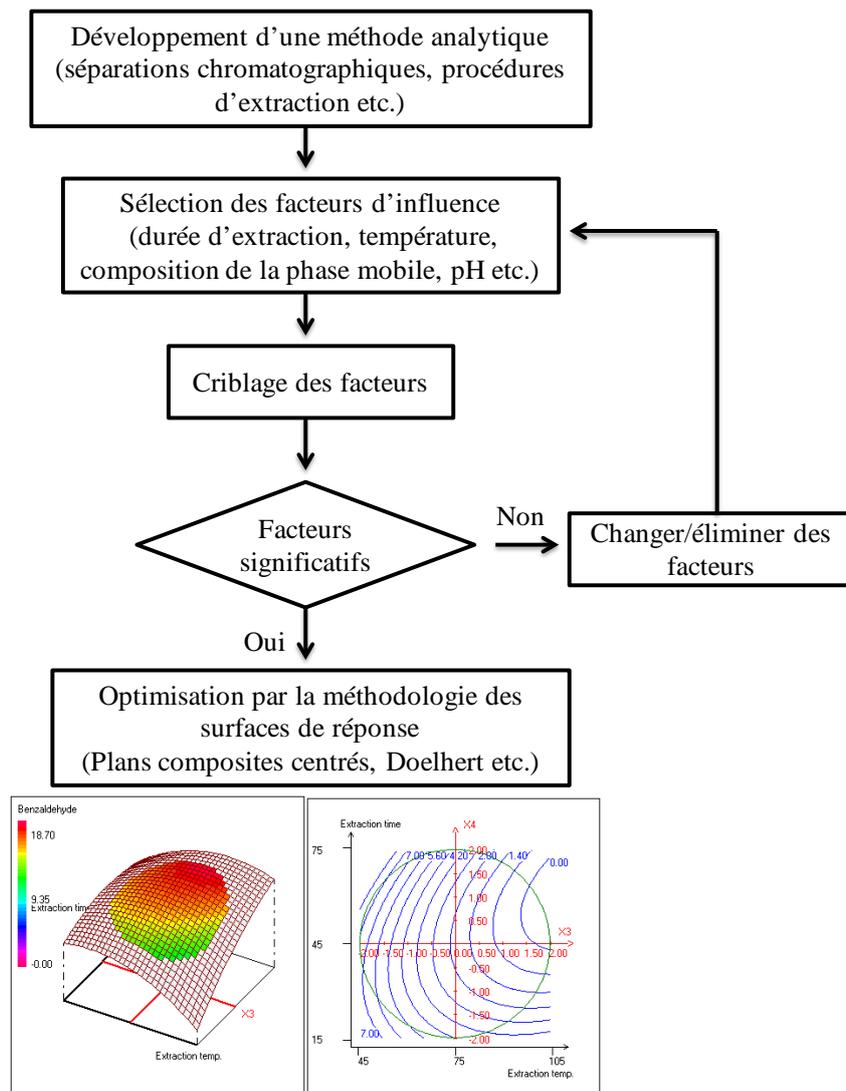


Figure 1-16 : Schéma pour la mise au point et l'optimisation de méthodes analytiques par l'utilisation des plans d'expériences.

Afin de bien appliquer la méthodologie des surfaces de réponses dans l'optimisation des méthodologies analytiques, il est nécessaire de sélectionner un plan d'expériences (plan composite centré, Box-Behnken, Doehlert etc.), de fixer les domaines expérimentaux (cubique, sphérique, avec ou sans contraintes), de faire correspondre une fonction mathématique (le modèle) ainsi que d'évaluer la qualité et la précision du modèle construit à

partir des données expérimentales. Il est à noter que les plans composites centrés sont les plus employés pour la mise au point et l'optimisation des méthodologies analytiques (Bezerra et al., 2008).

4.2. Les méthodes d'analyse multivariée

Durant les dernières années, nous avons assisté à un développement remarquable des instruments analytiques ainsi que leurs ordinateurs, ce qui a mené à la production de quantités de données de plus en plus énormes. Le traitement manuel de ces données risque d'être quasi-impossible, nécessitant l'utilisation des méthodes multivariées comme la seule solution pour accomplir de tels traitements. La **figure 1-17** représente d'une façon schématique la relation qui existe entre la complexité de l'échantillon et les dimensions des séparations instrumentales requises. Considérons, à titre indicatif, les données acquises par les techniques multidimensionnelles telles que les techniques chromatographiques couplées à la spectrométrie de masse (GC-MS, LC-MS) et les techniques de séparations couplées (GC-GC, LC-LC), la RMN-2D, la fluorescence frontale 3D etc. Ces combinaisons peuvent aboutir à des matrices tellement complexes et grandes que leur traitement ne serait envisageable que par des techniques d'analyse multivariée.

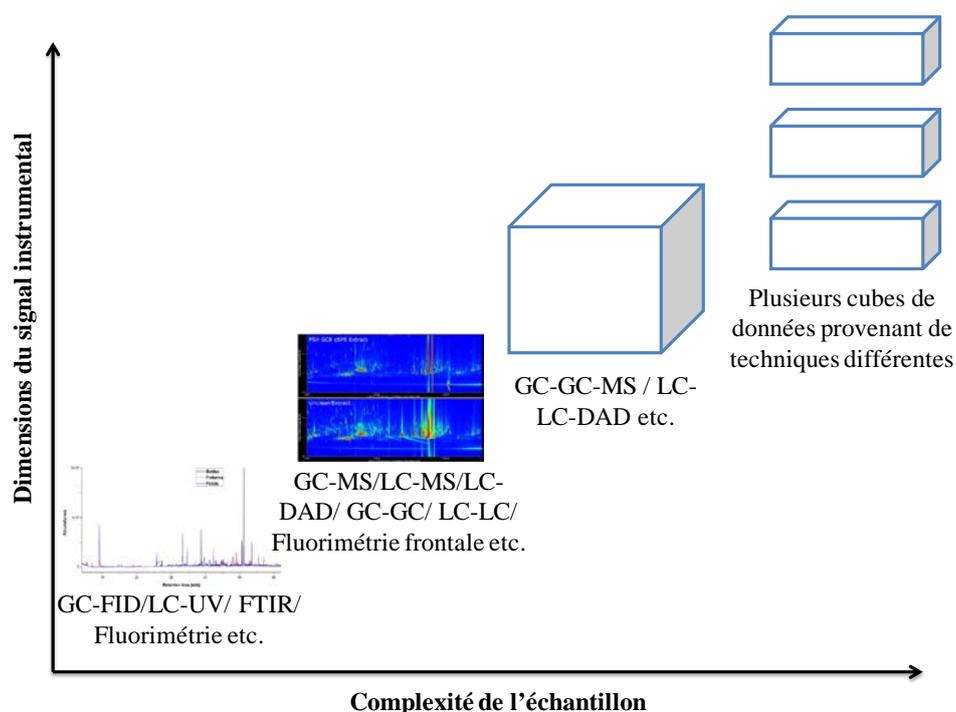


Figure 1-17 : La relation entre la complexité de l'échantillon et les dimensions des séparations instrumentales requises [adaptée de (Zeng et al., 2011)].

Il existe une grande gamme de méthodes d'analyse multivariée, dont une liste non-exhaustive inclut les suivantes : PCA, ICA, PCR, PLS, PLS-DA, FDA, SIMCA, PARAFAC, CCSWA,

réseaux de neurones, algorithmes génétiques etc. Le **tableau 1-15** regroupe une sélection de travaux d'analyse, les objectifs attendus ainsi que les méthodes d'analyse multivariée appliquées en combinaison avec divers techniques analytiques.

Tableau 1-15 : Sélection de méthodes d'analyse multivariée utilisées en chimie analytique.

Échantillon	Objectifs de l'étude	Technique analytique	Méthode d'analyse multivariée	Référence
Denrées alimentaires	Sécurité sanitaire des denrées alimentaires	MIR	PCA, CCSWA, SIMCA, HCA, FDA, PLS, PCR	(Karoui, Downey, & Blecker, 2010) - revue
Polymères	Caractérisation (composition, cristallinité etc.)	FTIR, Raman	PLS, HCA	(Chalmers & Everall, 1996)
PET, PLA	Tri en vue de recyclage	Imagerie hyperspectrale (NIR)	PCA	(Ulrici et al., 2013)
Fromages	Caractérisations	FTIR, fluorescence	CCSWA	(Mazerolles, Hanafi, Dufour, Bertrand, & Qannari, 2006)
Huiles végétales	Classifications/modélisation des propriétés physico-chimiques	MIR	PCA, SIMCA, DPLS, PLS	(Luna, da Silva, Ferré, & Boqué, 2013)
Huile d'olive	Analyse des chlorophylles, caroténoïdes et phéophytines	HPLC-UV-Fluo	PCA	(Cichelli & Pertesana, 2004)
Huile d'olive	Discrimination selon la variété	HPLC-MS	PCA, LDA, FDA	(Nagy et al., 2005)
Huile d'olive	Évaluation de la stabilité thermique	RMN	PCA	(Cordella, Tekye, Rutledge, & Leardi, 2012)
Yaourts	Analyse de la riboflavine	Fluorimétrie frontale	PCA, PLS	(Miquel Becker, Christensen, Frederiksen, & Haugaard, 2003)
Huiles essentielles	Caractérisations	GC-MS	PCA, HCA	(Chun et al., 2011)
Domaine pharmaceutique	Paramètres physiques, polymorphisme, teneur en humidité, contrôles qualité etc.	NIR	MLR, PCR, PLS	(Roggo et al., 2007)-revue

Des approches se basant sur l'analyse des empreintes analytiques globales sont de plus en plus utilisées. Dans ces méthodologies analytiques, les méthodes d'analyse multivariée sont indispensables pour accomplir les comparaisons inter-empreintes en question (Alonso-Salces et al., 2010; Charlton, Robb, Donarski, & Godward, 2008; Lerma-García, Simó-Alfonso,

Méndez, Lliberia, & Herrero-Martínez, 2011; Pizarro, Rodríguez-Tecedor, Pérez-del-Notario, & González-Sáiz, 2011).

Une méthode d'analyse multivariée relativement récente, l'analyse en composantes indépendants (ICA), connaît actuellement un très grand essor dans les applications de la chimie analytique. Initialement, cette technique a été utilisée dans divers domaines et pour des applications variées : élimination d'artefacts en magnétoencéphalographie (MEG), trouver des facteurs cachés dans les données financières, réduction du bruit dans les images (filtre), dans le domaine de la télécommunication etc. (Hyvärinen & Oja, 2000; Stone, 2002). Toutefois, il y a quelques années, l'ICA s'est imposée fortement dans le domaine de la chimie analytique assurant des traitements de données ultra-performantes (Wang, Ding, & Hou, 2008). Le **tableau 1-16** regroupe quelques travaux récents, appliquant l'ICA en chimie analytique.

Tableau 1-16 : Les applications de l'ICA en chimie analytique.

Échantillon	Objectifs de l'étude	Technique analytique	Référence
Huile d'olive	Élimination des artefacts (bandes de diffusions Rayleigh et Raman) des spectres	Fluorescence frontale 3D	(Bouveresse, Benabid, & Rutledge, 2007)
Poissons	Déconvolution des signaux GC-MS des acides gras de l'huile de poisson	GC-MS	(Vosough, 2007)
Médicaments	Optimisation de la séparation de 19 principes actifs	HPLC-UV	(Debrus et al., 2011)
Plasma sanguin	Étude métabolomique	GC-MS	(Li et al., 2012)
Huile d'olive	Étude de la stabilité thermique d'huiles enrichies par des antioxydants naturels	Fluorescence frontale 3D	(Ammari, Cordella, Boughanmi, & Rutledge, 2012; Ammari, Jouan-Rimbaud-Bouveresse, Boughanmi, & Rutledge, 2012)
Médicaments	Étude de la formulation : principes actifs, excipients ainsi que leur distribution au sein des comprimés	Imagerie Raman	(Boiret, Rutledge, Gorretta, Ginot, & Roger, 2013)
Sols	Caractérisation de la matière organique	Fluorescence frontale 3D	(Ammari, Bendoula, Jouan-Rimbaud Bouveresse, Rutledge, & Roger, 2014)
Plantes médicinales	Analyse des composantes bioactives	NIR	(Chuang, Yang, Lo, Tsai, & Chen, 2014)
Riz	Évaluation de la fraîcheur du riz en fonction de la durée et des conditions de stockage	NIR	(Chuang, Hu, et al., 2014)
Eau	Étude de la qualité de l'eau : séparation des signaux chevauchés avant d'appliquer une régression linéaire multiple (MLR)	Fluorescence frontale 3D	(Yu et al., 2014)

Le **tableau 1-16**, nous montre que, récemment, l'ICA a été appliquée dans des domaines variés (pharmaceutiques, environnementaux, métabolomique etc.). Cependant, la première application réside dans le secteur agroalimentaire. Une grande variété de techniques analytiques a été utilisée mais l'ICA a été principalement couplée aux techniques spectrales d'analyse, sans séparations chromatographiques antérieures, du fait que les signaux obtenus, surtout dans le cas des matrices agroalimentaires, sont d'une grande complexité et des chevauchements de signaux existent dans la majorité des cas.

5. SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE, OBJECTIFS ET DÉMARCHES

Le but principal de ce paragraphe est d'effectuer une synthèse de toute la bibliographie qui a été discutée dans le présent chapitre. Les objectifs de la thèse sont ensuite présentés dans le contexte des principales conclusions tirées. Dans un second temps, les démarches adoptées pour répondre aux objectifs sont exposées.

5.1. Synthèse bibliographique

Dans ce chapitre, un état de l'art a été présenté, traitant de quatre sujets principaux :

- Les principaux matériaux plastiques utilisés dans le secteur des p-FCMs ainsi que leurs formulations,
- Les phénomènes de transfert pouvant avoir lieu entre les p-FCMs et les denrées alimentaires en contact ainsi que les aspects réglementaires en lien avec cette problématique,
- Les approches analytiques communément utilisées pour identifier et quantifier les migrants potentiels (IAS et NIAS) et cela dans le matériau plastique ou dans les simulants/aliments en contact,
- Les techniques chimométriques qui constituent désormais un partenaire indispensable aux approches analytiques pointues, employées pour l'évaluation des contaminants dans diverses matrices.

En consultant la globalité de la bibliographie qui a été présentée, en fonction de chaque section présentée ci-dessus, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Les matériaux plastiques majoritairement utilisés pour le contact alimentaire appartiennent à trois familles de polymères : PE, PP, PET. Un quatrième polymère, le PLA, présente une

alternative intéressante aux pétrosourcés. La formulation de ces matériaux dépend de plusieurs paramètres liés à la nature du polymère, à la finalité de son utilisation etc. D'une manière générale, plusieurs substances de départ et d'aides à la polymérisation sont employées durant les fabrications des p-FCMs ainsi qu'une multitude d'additifs (adjuvants technologiques et stabilisants) y sont incorporés afin de répondre aux exigences du produit final. Cette catégorie de composés (IAS) est considérée comme ajoutée volontairement au matériau. Par ailleurs, des composés involontairement ajoutés (NIAS) peuvent se trouver dans le matériau fini et correspondent à des néoformés, des impuretés, des contaminants etc. Ainsi, le matériau plastique constitue une matrice assez complexe regroupant une multitude de IAS prévisibles mais aussi des NIAS à caractères inconnus et imprévisibles.

- Un matériau plastique n'est pas inerte. Trois phénomènes de transfert peuvent avoir lieu avec les denrées alimentaires en contact ainsi que l'environnement extérieur : la sorption, la perméation et la migration. Ces phénomènes sont interconnectés de points de vue physico-chimiques et peuvent influencer les caractéristiques qualitatives des denrées. Cependant, leur implication dans la contamination des aliments, surtout celle de la migration, sonne l'alarme vis-à-vis de la sécurité sanitaire de ces derniers.

Les IAS et les NIAS constituent les substances principalement concernées par cette contamination, ce qui nécessite leur évaluation dans les matériaux ainsi que dans les aliments en contact. Cependant, la caractérisation des NIAS reste un sujet fortement controversé du fait du caractère inconnu et imprévisible de ces composés.

Deux cas particuliers ont été de même présentés : celui de l'huile d'olive, représentatif de la problématique des aliments gras au contact des p-FCMs ainsi que le tri des matériaux plastiques avant leur recyclage.

Dans le premier cas, la sorption des constituants de l'huile dans le polymère a été discutée. Cette sorption pourrait éventuellement induire une plastification du matériau favorisant ainsi la diffusion de contaminant vers l'huile. En conséquence, le système p-FCM/huile d'olive doit être profondément évalué afin de mieux lutter contre cette contamination.

Dans le deuxième cas, la problématique des matériaux plastiques recyclés destinés au contact alimentaire a été discutée. Il s'est avéré que le tri des déchets avant le recyclage constitue l'un des critères primordiaux afin d'obtenir un plastique recyclé apte au contact alimentaire. Cependant, ce tri s'effectue par l'intermédiaire de techniques assez complexes et n'assurant pas, dans la majorité des cas, les efficacités exigées. Le tri optique se présente

parmi les meilleures solutions à ce problème. Cependant, l'exploitation des domaines (IR, UV, X etc.) nécessitent d'être étendue afin d'aboutir à la meilleure efficacité avec l'approche la plus simple et la plus rapide possible.

- Plusieurs techniques d'analyse des IAS et NIAS figurent dans la littérature. Elles ont principalement deux objectifs : identifier/quantifier les IAS/NIAS dans les p-FCMs ou bien les analyser dans les aliments/simulant en contact. Dans les deux cas, des approches basées sur l'analyse des extraits peuvent être utilisées aussi bien que d'autres qui reposent sur l'analyse directe (sans extraction antérieure) du matériau ou du simulant/aliment. Dans tous les cas, les méthodologies non-ciblées sont les moins complexes, consommant le moins de solvants et de réactifs, les plus rapides et permettant de caractériser le plus grand nombre possible de contaminants simultanément.

Dans le cas de l'analyse des composés volatils dans le matériau, l'extraction par HS-SPME est très utilisée en couplage avec la GC-MS, limitant le temps, les consommables et les pertes durant les étapes d'extraction et de concentration, et permettant d'effectuer des tentatives d'identification des contaminants analysés, surtout les NIAS.

Les analytes semi- et non-volatils du matériau sont analysés par des méthodes d'extraction solvant couplées respectivement à la GC-MS et la LC-MS. Les extractions par dissolution-précipitation semblent les plus utilisées. Toutefois, ces méthodes sont de plus en plus évitées car elles sont contraignantes, peu robustes et produisent des extraits très chargés en oligomères ce qui crée un grand problème au niveau analyse et nécessite des étapes supplémentaires de clean-up. Parmi les méthodes d'extraction aussi fréquemment utilisées, nous pouvons distinguer l'extraction assistée par les microondes (MAE) et l'extraction accélérée par solvant (ASE), dû aux nombreux avantages assurés par ces techniques (rapidité, simplicité, automatisme etc.). Elles nécessitent toutefois des équipements particuliers qui ne sont pas disponibles dans tous les laboratoires. L'extraction Soxhlet reste la méthode de référence, la plus robuste, qui peut être utilisée si aucun matériel spécifique n'est disponible, ou bien venir en complément pour confirmer des résultats obtenus avec d'autres méthodes. Toutefois, les durées d'extraction sont généralement longues.

L'analyse du simulant/aliment au contact des p-FCMs a été de même discutée en considérant le cas des matrices alimentaires lipidiques telles que l'huile d'olive. Peu de bibliographie existe concernant l'analyse des migrants volatils. Cela pourrait être dû à la

complexité des profils de volatils généralement obtenus par HS-SPME/GC-MS dans le cas de l'huile d'olive. Par contre, un grand nombre de travaux a été publié sur l'analyse des migrants non-volatils surtout les additifs, du fait que l'huile d'olive constituait un simulant du règlement européen. Dans ce dernier cas, les méthodologies analytiques s'avèrent compliquées et longues, nécessitant plusieurs étapes d'extraction, de clean-up, de dérivation etc.

Des approches d'analyse directe du matériau ou du simulant/aliment sont en développement constant. Les techniques généralement utilisées sont la FTIR, la RMN, la spectrométrie Raman et la spectrométrie de masse (MS). Elles présentent plusieurs avantages : la rapidité, la simplicité, l'adaptabilité aux analytes sensibles, aucune consommation de solvants etc. Cependant, les données générées sont généralement très complexes et chevauchées nécessitant des techniques chimiométriques puissantes afin d'isoler les informations pertinentes.

- Les techniques chimiométriques constituent un partenaire indispensable à la chimie analytique surtout dans le cas de l'analyse de contaminants dans des matrices assez complexes comme les matériaux plastiques et surtout les aliments. Les méthodologies des surfaces de réponses sont primordiales pour les planifications et les optimisations des méthodes. Les techniques d'analyse multivariée se présentent comme une solution pour l'extraction de l'information pertinente des bases de données complexes.

5.2. Objectifs

Dans le contexte de la synthèse bibliographique présentée ci-dessus, les objectifs de la thèse se présentent comme suit :

- Développer des méthodologies analytiques simples, complémentaires voire alternatives aux approches communément utilisées pour la caractérisation des p-FCMs ainsi que les denrées alimentaires en contact.
- Les approches développées auront comme buts principaux l'identification et la quantification des migrants potentiels intentionnellement (IAS) et non-intentionnellement (NIAS) ajoutés aux matériaux plastiques (PE, PP, PET et PLA) ainsi que d'évaluer les interactions p-FCMs/huiles végétales, telles que la migration de IAS/NIAS, la sorption de l'huile etc.

- Un objectif supplémentaire sera traité en lien avec la fin de vie des p-FCMs. Il concerne le développement d'une approche simple et rapide pour le tri optique des déchets de p-FCMs.
- Le critère de simplicité sera assuré par l'utilisation de techniques analytiques nécessitant peu ou pas de préparation de l'échantillon ainsi que le développement d'approches non-ciblées (*screening*) basées sur la combinaison d'empreintes analytiques globales (chromatographiques et spectroscopiques) avec des techniques chimiométriques appropriées.

5.3. Démarches

Dans le domaine des approches dites de *screening*, l'un des critères primordiaux réside dans le fait d'avoir une approche qui assure l'évaluation du plus grand nombre possible d'analytes en question. Afin de respecter ce critère ainsi que nos objectifs énoncés ci-dessus, nous avons choisi de travailler selon l'esprit du schéma global des méthodes classiques d'analyses des IAS et NIAS et cela afin de couvrir un maximum de substances (volatiles, semi- et non-volatiles) que ce soit dans les matériaux plastiques que nous avons sélectionnés (PE, PP, PET et PLA) ou bien dans les huiles végétales en contact. L'approche globale adoptée dans le cadre de la thèse est représentée dans les schémas des **figures 1-18** et **1-19**.

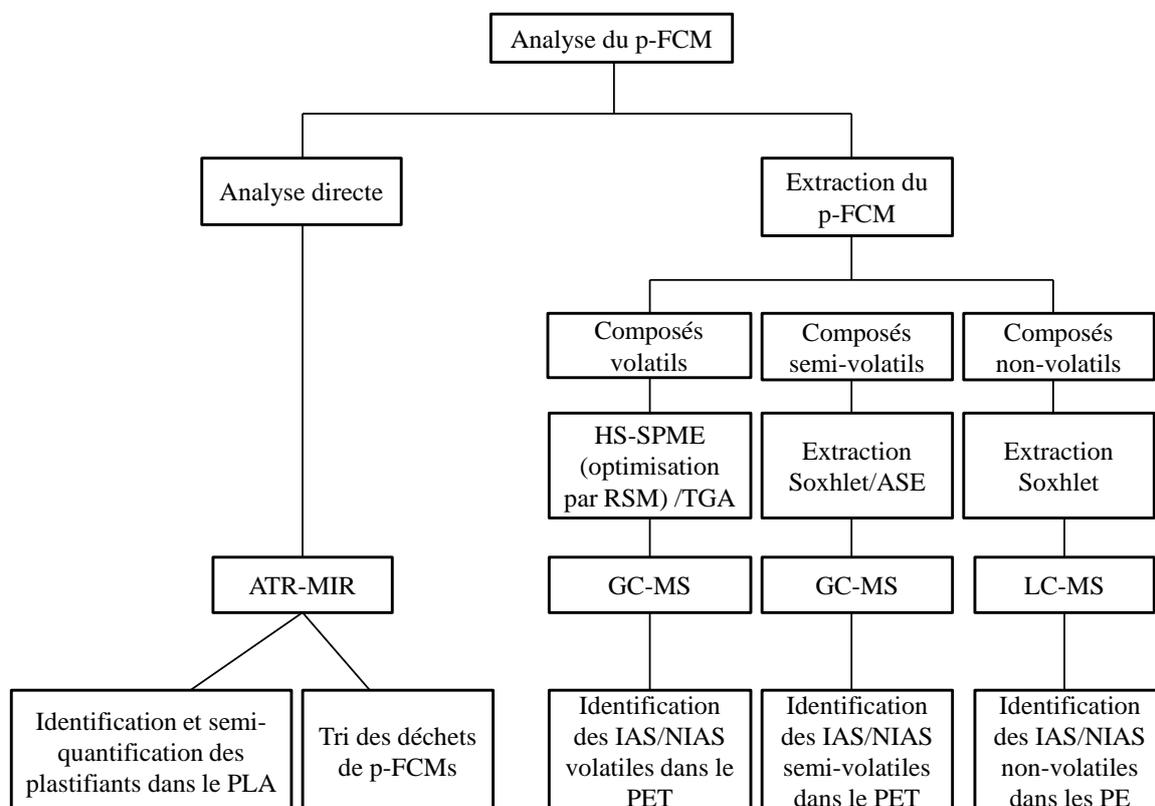


Figure 1-18 : Démarche expérimentale adoptée pour l'analyse des p-FCMs.

Le choix des couples « matériaux plastiques/méthodologie analytique » est effectué en fonction de la nature des analytes recherchés (composés volatils, semi- et non-volatils), afin de permettre le développement des méthodologies ainsi que la confirmation des résultats obtenus en les couplant avec les connaissances acquises concernant les matériaux en question.

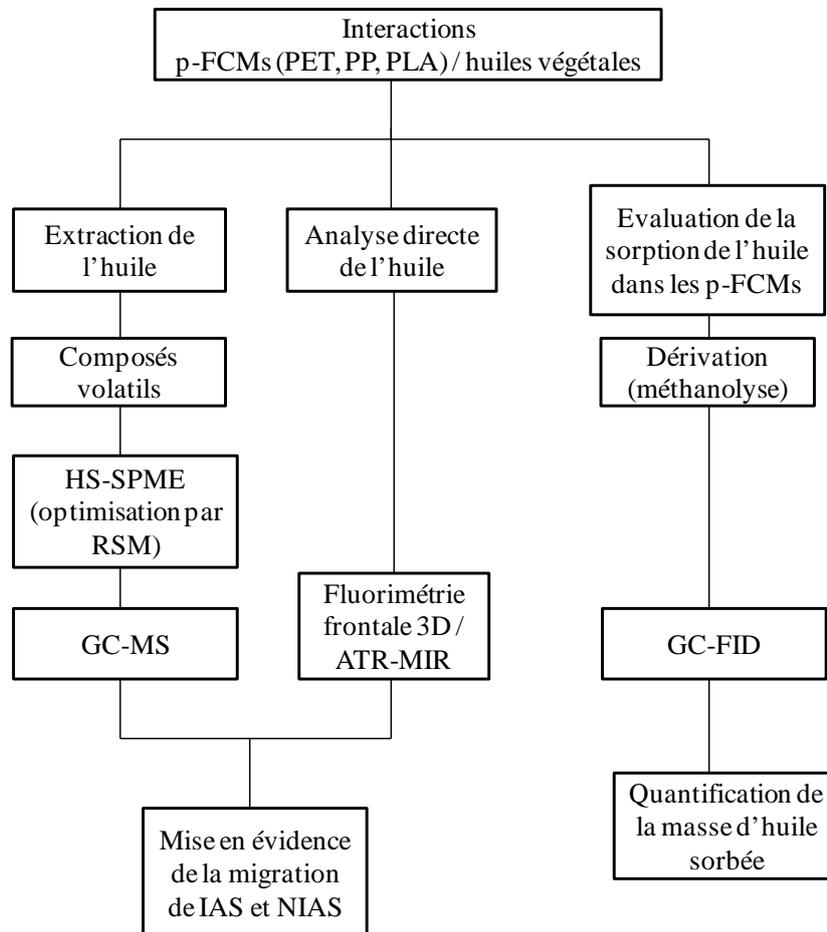


Figure 1-19 : Démarche expérimentale adoptée pour l'évaluation des interactions p-FCMs/huile d'olive.

En outre que les méthodologies analytiques présentées dans la **figure 1-19**, des caractérisations classiques des huiles d'olive (indice de peroxyde et acidité), sont effectuées, à plusieurs niveaux, permettant de valider plusieurs hypothèses énoncées.

Les bases de données acquises suite à toutes les méthodes analytiques présentées ci-dessus, sont traitées par diverses techniques chimiométriques. Les extractions HS-SPME sont optimisées par la méthodologie des surfaces de réponse (RSM) afin d'assurer l'extraction du plus grand nombre possible de composés volatils. Suite aux analyses par les techniques chromatographiques et spectroscopiques, les données sont traitées par des méthodes d'analyse multivariée, principalement l'analyse en composantes indépendantes (ICA).

CHAPITRE 2 : MATÉRIELS ET MÉTHODES

Ce chapitre regroupe tous les matériels et les méthodes utilisés pour le développement des différentes approches analytiques dédiées à l'analyse des p-FCMs ainsi qu'à évaluer leurs interactions avec des milieux gras tels que les huiles végétales.

1. MATÉRIELS

Dans cette partie, nous présenterons tous les p-FCMs utilisés dans les développements des méthodologies analytiques, les huiles soumises aux tests d'interactions ainsi que tous les produits chimiques (solvants, standards d'additifs et de contaminants etc.) employés à différents niveaux du travail.

1.1. Matériaux plastiques (p-FCMs)

Plusieurs matériaux plastiques ont été utilisés, appartenant aux familles de polymères suivantes: PE, PP, PET et PLA. Quelques échantillons de PS ont été ajoutés à la collection pour le développement de l'approche destinée au tri des matériaux plastiques et cela pour élargir au maximum les types de plastiques étudiés. Pour les mêmes objectifs, des films de référence ont été utilisés. La grande majorité des matériaux était commerciale cependant une famille d'échantillons de PLA a été formulée et mise en forme dans nos laboratoires afin de l'utiliser pour des objectifs plus spécifiques. Le **tableau 2-1** regroupe tous les p-FCMs utilisés dans le cadre de cette thèse.

Tableau 2-1 : Liste des p-FCMs utilisés dans le cadre de la thèse.

Polymère	Nature de l'échantillon	Spécifications	Fournisseur/origine
PET	Granulés JADE	Pour injection de préformes	PETCO-Liban/Chine
PET	Granulés RAMAPET	Pour injection de préformes	PETCO-Liban/Thaïlande
PET	Préforme JADE	Pour soufflage de bouteilles, non colorée	PETCO/Liban
PET	Préforme RAMAPET	Pour soufflage de bouteilles, non colorée	PETCO/Liban
PET	Bouteille JADE	Bouteille d'eau minérale, de boissons gazeuses etc.	PETCO/Liban
PET	Bouteille RAMAPET	Bouteille d'eau minérale, de boissons gazeuses etc.	PETCO/Liban
PET	Bouteille	PET vierge	PDG plastics/France
PET	Bouteille	25% PET recyclé	PDG plastics/France
PET	Film	Épaisseur 0,075 μm	Goodfellow (ES301300/6)
PET	Barquette	500 mL	Somoplast/Liban
PET	Barquette	1000 mL	Somoplast/Liban

PEBD	Film	Épaisseur 0,125 mm	Goodfellow (ET311250)
PEBD	Film	Épaisseur 0,5 mm	Goodfellow (ET311452)
PEBD	Plaque	Épaisseur 1,0 mm	Goodfellow (ET313010)
PEBD	Sac	Pour congélation	Sanita/Liban
PEBD	Sac	Pour pain libanais	n.d/Liban
PEHD	Granulés	Pour injection	n.d/Liban
PEHD	Plaque	Épaisseur 1 mm	Goodfellow (ET323100)
PEHD	Boîte	Pour crème de sésame, blanche	Al Rabih/Liban
PEHD	Boîte	Pour crème de sésame, blanche	Polypro/Liban
PP	Boîte	Pour Halawa ± transparente, épaisseur 950 µm	Al Rabih/Liban
PP	Film	Épaisseur 0,27 mm	Goodfellow (PP301427)
PP	Gobelet	opaque, blanche	Somoplast/Liban
PP	Boîte + couvercle	opaque, noire	Somoplast/Liban
PP	Boîte	50 mL	Bekaplast / Liban
PSc	Tasses pour café	Opaques, marrons de l'extérieur	AD.NPC/Liban
PSc	Gobelet	Opaque, marron de l'extérieur	Al Watania plastics/Liban
PSe	Gobelet	Opaque, blanc	Al Bayader /Qatar
PSe	Barquette	Blanches, pour conditionnement des viandes et de la charcuterie	Al Bayader/Qatar
PLA	Films	-	n.d/France
PLA	Gobelet	Transparents, 200 mL	Huhtamaki / France
PLA	Barquette	250 mL	Huhtamaki / France
PLA	Barquette	Obtenue par extrusion-thermoformage de granulés PLA 4032D, épaisseur 175 µm	Mise en forme effectuée dans nos laboratoires
PLA	Films	PLA 4060D plastifiés avec ATBC, DOA, PEG et PID37™	Formulation et mise en forme dans nos laboratoires*

* Formulation et mise en forme des feuilles en PLA

Comme indiqué précédemment, une famille de films de PLA a été formulée et mise en forme dans nos laboratoires, afin de répondre à des objectifs spécifiques en lien avec le développement d'une méthode permettant d'identifier et de quantifier les plastifiants dans les PLA. Cette formulation a été effectuée dans le cadre du projet « *CREABIOM* » : Conception raisonnée d'emballages alimentaires biodégradables multicouches. Le PLA utilisé a été fourni par Nature Works (USA). Le grade choisi « 4060D » a une teneur de $11 \pm 1\%$ en D (stéréoisomère de l'acide lactique), par conséquent, il ne cristallise pas. Ainsi, tous les films étaient totalement amorphes, empêchant une éventuelle démixtion du plastifiant due à la cristallisation du polymère. Pour éliminer les traces d'eau, les granulés de PLA ont été séchés, sous un flux d'air sec, à 60°C pendant 24 h. L'humidité relative des pastilles séchées a été contrôlée par un FMX HydroTracer (Aboni) et s'est révélée être inférieure à 350 mg/kg.

Pour cette étude, quatre formulations différentes de PLA plastifié ont été testées avec un film de référence non plastifié. Les quatre plastifiants utilisés étaient : l'acétylcitrate de tributyle

(ATBC), l'adipate de dioctyle (DOA) et le poly (éthylène glycol) (PEG 400) ; ainsi qu'un plastifiant biosourcé d'origines végétales, « le Polysorb ID 37 (PID37™) ». Le film de référence et les quatre films plastifiés ont été préparés selon deux étapes : Premièrement, les granulés étaient fondus. Ensuite, les plastifiants étaient mélangés au PLA fondu à l'aide d'une extrudeuse à double vis co-rotative (Thermo Haake Ptw), ayant un diamètre de vis de 16 mm et un rapport longueur sur diamètre (L / D) de 40 : 1 (**figure 2-1**).

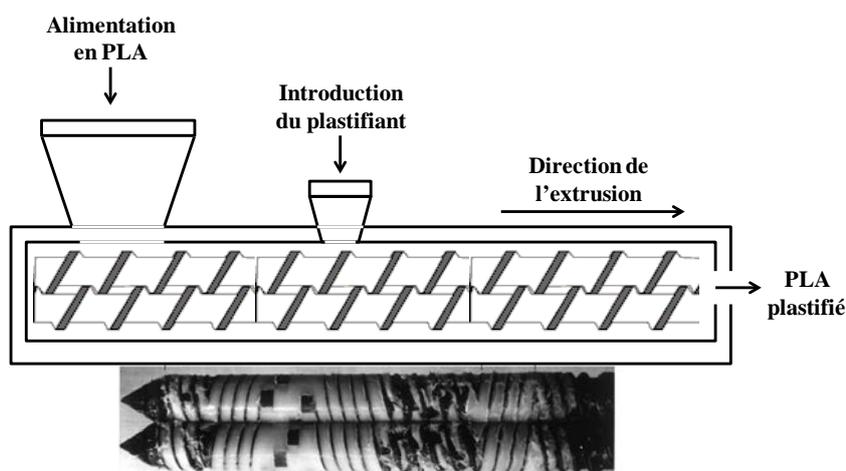


Figure 2-1 : Représentation schématique de l'extrudeuse à double vis co-rotative utilisée pour la préparation des granulés de PLA plastifiés.

Les plastifiants ont été ajoutés à quatre niveaux de concentrations : 5, 10, 15 et 20% en masse de PLA. Cette gamme de concentration a été choisie en respectant les niveaux de concentrations généralement rencontrés dans le PLA commercial. Les granulés résultants ont été ensuite placés dans des sacs scellés et étanches afin d'éviter l'humidité ambiante. Dans une deuxième étape, les différents échantillons de PLA plastifiés (granulés) ont été thermo-moulés par compression (presse de laboratoire Gibitre Instruments 20 tonnes) selon les étapes suivantes : tout d'abord, ils ont été pré-fondus pendant 180 secondes à 190°C sans pression, puis les plaques chauffées étaient fermées avec une pression croissante pendant 120 secondes, pour éliminer les bulles d'air. L'épaisseur des films obtenus était d'environ 1 mm. En outre, une autre série de films de PLA plastifiés a été préparée afin de valider la méthode analytique.

1.2. Huiles végétales

Les huiles d'olive utilisées dans le cadre des tests d'interactions avec les matériaux plastiques avaient comme origines : le Liban et la France. Les huiles libanaises (qualité extra-vierge) étaient fournies par « Saïfan » sous la forme de deux bouteilles en verre (1 L), transparentes et avec bouchons métalliques. Deux acidités différentes ont été testées : 0,4 et 0,8%. Les huiles françaises (qualité extra-vierge) appartenaient à la marque « Puget ». Elles étaient collectées sur

le marché français, dans des bouteilles (1 L) en verre transparent avec des bouchons en PEHD. Les bouteilles françaises appartenaient au même lot (date de production : février 2012), de sorte que des échantillons homogènes pouvaient être obtenus au début de l'étude.

Une étude préliminaire a été effectuée en utilisant un lot d'huiles de tournesol. Trois types d'huiles étaient employés. Elles étaient achetées sur le marché libanais, dans des bouteilles (1L) en PET, avec des bouchons en PEHD. Les trois huiles avaient des marques et des dates de production différentes : huile A (Al Shamaa, Liban, Avril 2009, 500 mL), huile O (Sergio, Liban, Mars 2010, 600 mL) et huile L (Slim, Liban, Janvier 2011, 1 L).

1.3. Produits chimiques

Des produits chimiques variés étaient utilisés dans le cadre des travaux de la thèse parmi lesquels des solvants, des standards employés dans les étapes de mises au point des méthodologies analytiques etc.

1.3.1. Solvants

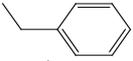
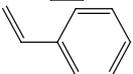
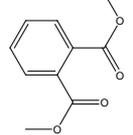
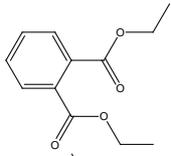
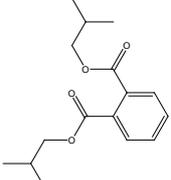
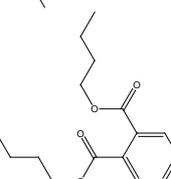
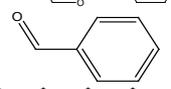
Les solvants ont été principalement utilisés dans les étapes d'extraction, de dérivation et dans les phases mobiles en HPLC. Ils sont répertoriés ci-dessous :

- Dichlorométhane (DCM), Carlo Erba (France), pour HPLC, pureté > 99,9%.
- Acétonitrile (ACN), Carlo Erba (France), pour HPLC, pureté > 99,9%.
- n-heptane, Carlo Erba (France), pur 99%.
- Méthanol (MeOH), Carlo Erba (France), pur 99%.
- Chloroforme, Sigma-Aldrich (USA), pureté entre 99 et 99,4%.
- Acide acétique, Sigma-Aldrich (USA), pureté > 99,8%.
- Ethanol, Sigma-Aldrich (USA), pour GC, pureté > 99,8%.
- Diéthyléther, Sigma-Aldrich (USA), pureté > 99%.
- Eau ultrapure : fournies par un dispositif TKA- Smart2pure (conductivité $0,055 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) et par un dispositif Millipore-system MilliQ Gradient (contenance 60L).

1.3.2. Contaminants volatils (BTEXS, phtalates etc.)

Les composés répertoriés dans le **tableau 2-2**, ont été utilisés comme standards pour l'optimisation de l'extraction des contaminants volatils à partir de l'huile d'olive par HS-SPME. Le choix de ces contaminants s'est basé sur leur représentativité des familles de composés volatils présentant un risque de migration des p-FCMs vers les huiles en contact.

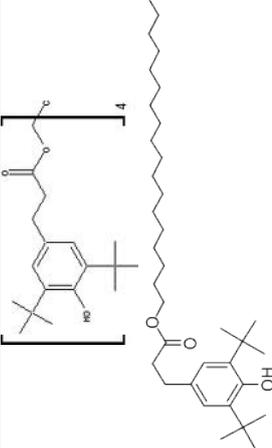
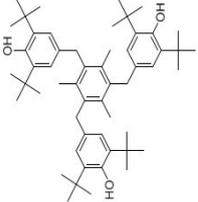
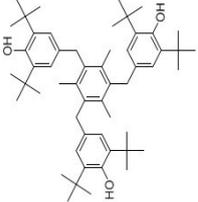
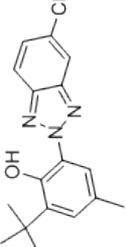
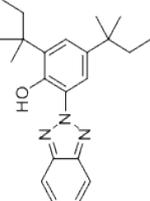
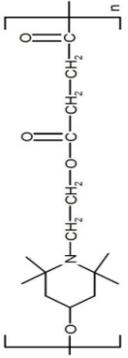
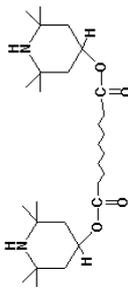
Tableau 2-2 : Contaminants volatils utilisés pour l'optimisation de l'extraction HS-SPME de l'huile d'olive.

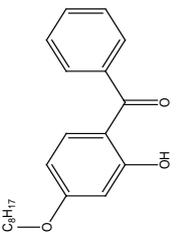
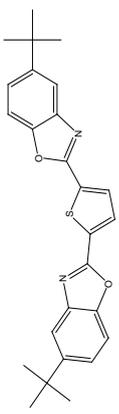
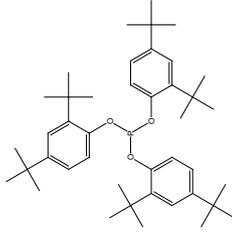
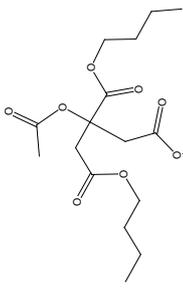
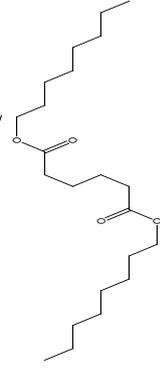
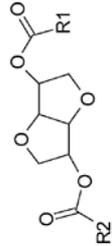
Composé	Structure	N° CAS	Pureté/fournisseur	Densité (kg/L)	T° ébullition (°C)
Benzène		71-43-2	100% / Sigma Aldrich-USA	0,88	80
Toluène		108-88-3	99% / Sigma Aldrich-USA	0,87	110,6
Ethylbenzène		100-41-4	> 98% / Sigma Aldrich-USA	0,867	136
o-xylène		95-47-6	> 98% / Sigma Aldrich-USA	0,879	144,4
m-xylène		108-38-3	99% / Sigma Aldrich-USA	0,868	139,1
p-xylène		106-42-3	99% / Sigma Aldrich-USA	0,861	138,2
Styrène		100-42-5	99% / Sigma Aldrich-USA	0,909	145
Phtalate de diméthyle (DMP)		131-11-3	99% / Sigma Aldrich-USA	1,190	283
Phtalate de diéthyle (DEP)		84-66-2	99,5% / Sigma Aldrich-USA	1,120	298-299
Phtalate de diisobutyle (DIBP)		84-69-5	99% / Sigma Aldrich-USA	1,039	320
Phtalate de dibutyle (DBP)		84-74-2	99% / Sigma Aldrich-USA	1,043	340
Benzaldéhyde		100-52-7	> 98% / Sigma Aldrich-USA	1,045	178,1
Dodécane		112-40-3	> 99% / Sigma Aldrich-USA	0,75	216,2

1.3.3. Additifs de matériaux plastiques

Une sélection d'additifs, parmi les plus utilisés dans les formulations des p-FCMs, a été employée dans les mises au point des méthodologies visant à identifier et à quantifier les composés non-volatils dans les matériaux plastiques (**tableau 2-3**). Les substances choisies sont représentatives des principales familles d'additifs : les antioxydants (primaires et secondaires), les anti-UV / stabilisants à la lumière et les plastifiants.

Tableau 2-3 : Additifs de matériaux plastiques utilisés pour la mise au point des méthodologies d'analyse des composés non-volatils.

Composé	Formule brute	Fonction technologique	Structure	N° CAS	Pureté / fournisseur	MM (g/mol)
Irganox 1010	$C_{73}H_{108}O_{12}$	Antioxydant primaire		6683-19-8	BASF-Allemagne	1176
Irganox 1076	$C_{35}H_{62}O_3$	Antioxydant primaire		2082-79-3	BASF-Allemagne	530
Irganox 1330	$C_{54}H_{78}O_3$	Antioxydant primaire		1709-70-2	99% / Sigma-Aldrich-USA	774
Tinuvin 326	$C_{17}H_{18}N_3OCl$	Stabilisant UV		3896-11-5	BASF-Allemagne	315
Tinuvin 328	$C_{22}H_{29}N_3O$	Stabilisant UV		25973-55-1	98% / Sigma-Aldrich-USA	351
Tinuvin 622	-	Stabilisant UV		65447-77-0	BASF-Allemagne	3100-4000
Tinuvin 770	$C_{28}H_{52}O_4N_2$	Stabilisant UV		52829-07-9	Sigma-Aldrich-USA	480

Chimassorb 81	$C_{21}H_{26}O_3$	Stabilisant UV		1843-05-6	BASF-Allemagne	326
Uvitex OB	$C_{26}H_{26}N_2O_5S$	Stabilisant UV		7128-64-5	99% / Sigma-Aldrich-USA	430
Irgafos 168	$C_{42}H_{63}O_3P$	Antioxydant secondaire		31570-04-4	BASF-Allemagne	646
Acétylcitrate de tributyle (ATBC)	$C_{20}H_{34}O_8$	Plastifiant		77-90-7	Sigma-Aldrich-USA	402
Adipate de dioctyle (DOA)	$C_{22}H_{42}O_4$	Plastifiant		123-79-5	Sigma-Aldrich-USA	370
Poly (éthylène glycol) (PEG400)	-	Plastifiant		25322-68-3	Sigma-Aldrich-USA	370-414
Polysorb ID37 (PID37)	-	Plastifiant		-	Roquette-France	342-454

1.3.4. Autres produits chimiques

Pour la détermination de l'indice de peroxyde des huiles d'olive, les produits chimiques suivants étaient utilisés : chloroforme, acide acétique, iodure de potassium (KI), thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$). Pour la détermination de l'acidité des huiles d'olive, les produits chimiques suivants étaient utilisés : éthanol, diéthyléther, iodure de potassium (KI), thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) et hydroxyde de potassium (KOH). Les produits précédents sont tous de grade *pour analyse* (pureté > 99%), et fournis par Sigma-Aldrich (USA).

Pour la quantification de la masse d'huile sorbée dans les p-FCMs, les produits chimiques utilisés sont les suivants : n-heptane (Carlo-Erba, France, pureté 99%) ; méthanol (Carlo-Erba, France, pureté 99%) ; hydroxyde de potassium (Sigma-Aldrich, USA, pureté > 90%) ; triheptadécanoïne (Sigma-Aldrich, USA, pureté 99%) ; sulfate de sodium (Carlo-Erba, France, pureté > 99,6%) et solution de trifluorure de bore (BF_3) dans du méthanol (150 g/L, Sigma-Aldrich, USA).

Dans les approches analytiques en chromatographie liquide, l'acide formique HCOOH (E. Merck, Allemagne, pureté > 99,9%) ainsi que l'ammoniaque NH_3 (E. Merck, Allemagne, solution à 25-30%) étaient employés afin de réguler les pH des phases mobiles utilisées.

2. MÉTHODES

Cette partie est divisée en deux sections et cela en respectant les démarches globales adoptées dans ce travail :

- Les méthodes analytiques appliquées pour l'analyse des p-FCMs ;
- Les méthodes analytiques appliquées pour l'évaluation des interactions p-FCMs/huiles végétales.

Suite à la présentation des approches analytiques (préparations des échantillons, extraction, identification/quantification), les méthodes d'analyse multivariée sont détaillées. Elles ont servi pour le traitement des empreintes analytiques globales (spectrales et chromatographiques) obtenues par les techniques analytiques employées.

2.1. Analyse des p-FCMs

Deux méthodologies ont été adoptées dans le cadre de l'analyse des IAS et NIAS dans les p-FCMs. La première, inspirée des approches classiques, consiste à extraire le matériau en vue de

l'analyser par les techniques appropriées, sélectionnées selon la volatilité des analytes à caractériser. Dans la deuxième approche, le matériau plastique est analysé directement, sans aucune préparation antérieure.

2.1.1. Analyse des p-FCMs après extraction

2.1.1.1. Découpage/Cryobroyage

Dans tous les cas, les p-FCMs étaient découpés en petits morceaux et ensuite broyés dans un broyeur du type IKA Labortechnik A10 S2 (Universal Laboratory mill-Allemagne) (**figure 2-2**), constitué par un bol et des lames de broyage en inox. Cette étape était effectuée en présence d'azote liquide (cryobroyage), pour éviter toutes dégradations thermiques pouvant générer de nouveaux NIAS initialement non-présents dans le matériau.



Figure 2-2 : Broyeur IKA Labortechnik A10 S2 utilisés pour le cryobroyage des p-FCMs.

Ce broyage permet de réduire la granulométrie, ce qui permet d'augmenter la surface de contact avec l'espace de tête ou avec le solvant, améliorant ainsi les rendements d'extraction. Dans les cas où les broyages étaient difficiles (granulés PEHD et bouteilles PET), nous nous sommes contentés de découper le matériau en petits morceaux.

2.1.1.2. Analyse des composés volatils dans les p-FCMs

La méthodologie d'analyse des composés volatils dans les p-FCMs s'est basée sur des extractions par HS-SPME suivies par des analyses par GC avec un détecteur FID et/ou MS, selon les cas.

- Optimisation de l'extraction des composés volatils à partir des p-FCMs par HS-SPME

La HS-SPME a été sélectionnée afin d'assurer l'extraction d'un maximum de composés volatils des p-FCMs, dans des conditions nécessitant le moins de préparations de l'échantillon.

Plusieurs paramètres tels que le type de la fibre, la durée et la température d'extraction, la durée d'incubation etc. nécessitent d'être optimisés pour assurer une extraction optimale des composés volatils des p-FCMs. L'optimisation a été menée par la méthodologie des surfaces de réponses obtenues en GC-FID. Les facteurs ainsi que leurs niveaux ont été identifiés suite à une recherche bibliographique détaillée et sont regroupés dans le **tableau 2-4**.

Trois revêtements de fibres ont été testés afin de couvrir de la façon la plus large les différentes familles de composés volatils. La durée d'incubation (période nécessaire pour que les concentrations des composés volatils atteignent l'équilibre entre l'échantillon et son espace de tête) et la durée d'extraction (période nécessaire pour que les concentrations des composés volatils atteignent l'équilibre entre l'espace de tête et la phase solide de la fibre) ont été de même considérées. La température d'extraction régit l'établissement des deux types d'équilibres en question et constitue ainsi l'un des paramètres primordiaux à optimiser. Les masses d'échantillons ont été sélectionnées en tenant compte du volume des vials et de celui occupé par les cryo-broyats, ainsi qu'en respectant la profondeur d'insertion de la fibre qui a été fixée à 22 mm.

L'optimisation a été effectuée en adoptant un plan composite à faces centrées (2nd ordre, domaine cubique). Le plan d'expériences consistait en un modèle à 50 expériences en total, parmi lesquelles 6 répétitions au centre du domaine expérimental (**tableau 2-5**). La réponse étudiée était le nombre de pics chromatographiques détectés en FID. Le critère d'optimisation consistait à augmenter ce nombre, permettant ainsi de détecter le maximum de NIAS possible. La génération du plan d'expériences ainsi que tous les calculs statistiques étaient effectués en utilisant le logiciel NEMRODW (version 2007-03).

Tableau 2-4 : Les facteurs et leurs niveaux sélectionnés pour l'optimisation de l'extraction des composés volatils à partir des p-FCMs par HS-SPME.

Facteurs à optimiser	Niveaux
Revêtement organique de la fibre	PDMS (100 µm); CAR/PDMS (75 µm); DVB/CAR/PDMS (50/30 µm)
Masse de l'échantillon	1-3 g
Durée d'incubation	2-5 min
Durée d'extraction	10-30 min
Température	70-80°C
Durée de désorption	2-5 min

Les 50 expériences du plan du **tableau 2-5** étaient effectuées au hasard, sans aucun ordre privilégié et en utilisant le broyat de granulés de PET-JADE. Les extractions HS-SPME étaient réalisées manuellement en utilisant un porte-fibre (Supelco, USA). Avant toute

utilisation, les différentes fibres ont été conditionnées selon les instructions du fournisseur (Supelco, USA) : PDMS 100 μm pour 30 min à 250°C; CAR/PDMS 75 μm pour 1h à 300°C et DVB/CAR/PDMS 50/30 μm pour 1h à 270°C. Pour chaque expérience, les broyats étaient transférés dans des vials en verre (20 mL) et placés sur un dispositif chauffant assurant les températures d'extraction adaptées. La fibre était ensuite exposée à l'espace de tête pour la durée d'extraction convenable. Finalement, la désorption thermique s'effectuait dans l'injecteur d'un GC-FID (**figure 2-3**).

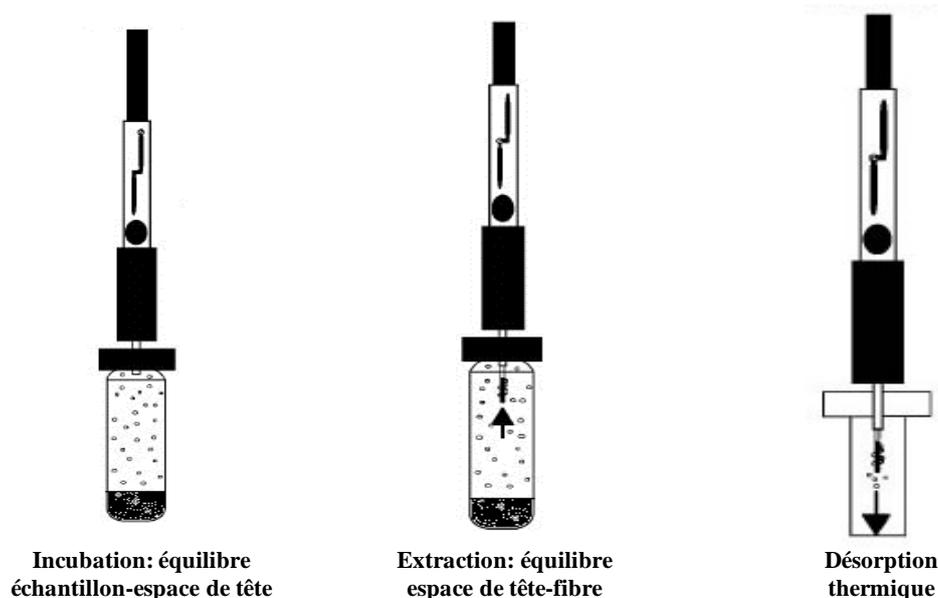


Figure 2-3 : Schéma explicatif de la procédure HS-SPME.

Un GC-FID (CE GC 8000 TOP *Gas Chromatograph*) était utilisé avec une colonne DB5 (*J & W Scientific, USA*), ayant les spécifications suivantes : longueur 30 m; diamètre interne 0,32 mm; épaisseur de la phase stationnaire 1 μm . L'injection a été effectuée en mode splitless à 250°C. La programmation de la température du four était la suivante : 40°C pour 5 min, ensuite de 40 à 130°C avec une rampe de 3°C/min, puis à 250°C avec une rampe de 6°C/min, isotherme à 250°C pendant 25 min. Le gaz vecteur était l'hydrogène avec une pression constante de 50 kPa et un débit de 1 mL/min.

Suite à l'optimisation, la répétabilité des optima a été testée (n=6) afin de valider les conditions expérimentales optimales estimées par le modèle. Pour ce faire, 6 échantillons étaient extraits. Deux critères de répétabilité étaient considérés : le nombre de pics chromatographiques et leurs surfaces. Pour le deuxième critère, les mêmes pics majoritaires étaient considérés pour chacun des six chromatogrammes. Les répétabilités des surfaces étaient calculées par pic, et leur moyenne était considérée pour la présentation des résultats.

Tableau 2-5 : Plan d'expériences pour l'optimisation de l'extraction des composés volatils à partir des p-FCMs par HS-SPME.

Expérience	Massé (g)	Durée d'incubation (min)	Température (°C)	Durée d'extraction (min)	Durée de désorption (min)	Revêtement de la fibre
1	1,0	2,0	70	10	2,0	100µm PDMS
2	3,0	2,0	70	10	2,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
3	1,0	5,0	70	10	2,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
4	3,0	5,0	70	10	2,0	100µm PDMS
5	1,0	2,0	80	10	2,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
6	3,0	2,0	80	10	2,0	100µm PDMS
7	1,0	5,0	80	10	2,0	100µm PDMS
8	3,0	5,0	80	10	2,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
9	1,0	2,0	70	30	2,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
10	3,0	2,0	70	30	2,0	100µm PDMS
11	1,0	5,0	70	30	2,0	100µm PDMS
12	3,0	5,0	70	30	2,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
13	1,0	2,0	80	30	2,0	100µm PDMS
14	3,0	2,0	80	30	2,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
15	1,0	5,0	80	30	2,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
16	3,0	5,0	80	30	2,0	100µm PDMS
17	1,0	2,0	70	10	5,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
18	3,0	2,0	70	10	5,0	100µm PDMS
19	1,0	5,0	70	10	5,0	100µm PDMS
20	3,0	5,0	70	10	5,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
21	1,0	2,0	80	10	5,0	100µm PDMS
22	3,0	2,0	80	10	5,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
23	1,0	5,0	80	10	5,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
24	3,0	5,0	80	10	5,0	100µm PDMS

25	1,0	2,0	70	30	5,0	100µm PDMS
26	3,0	2,0	70	30	5,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
27	1,0	5,0	70	30	5,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
28	3,0	5,0	70	30	5,0	100µm PDMS
29	1,0	2,0	80	30	5,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
30	3,0	2,0	80	30	5,0	100µm PDMS
31	1,0	5,0	80	30	5,0	100µm PDMS
32	3,0	5,0	80	30	5,0	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
33	1,0	3,5	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
34	3,0	3,5	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
35	2,0	2,0	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
36	2,0	5,0	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
37	2,0	3,5	70	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
38	2,0	3,5	80	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
39	2,0	3,5	75	10	3,5	75 µm CAR/PDMS
40	2,0	3,5	75	30	3,5	75 µm CAR/PDMS
41	2,0	3,5	75	20	2,0	75 µm CAR/PDMS
42	2,0	3,5	75	20	5,0	75 µm CAR/PDMS
43	2,0	3,5	75	20	3,5	100µm PDMS
44	2,0	3,5	75	20	3,5	50/30 µm DVB/CAR/PDMS
45	2,0	3,5	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
46	2,0	3,5	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
47	2,0	3,5	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
48	2,0	3,5	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
49	2,0	3,5	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS
50	2,0	3,5	75	20	3,5	75 µm CAR/PDMS

- Analyse et identification des composés volatils présents dans les p-FCMs par HS-SPME/GC-MS

En utilisant les conditions optimales obtenues par la méthodologie des surfaces de réponses, les échantillons (broyés ou en morceaux) étaient analysés par HS-SPME/GC-MS. L'appareillage utilisé consistait en un échantillonneur automatique (*CombiPal multipurpose sampler, CTC analytics, USA*), configuré en mode SPME (**figure 2-4**) et couplé à un GC-MS (*Agilent 6890 gas chromatograph - 5975 mass spectrometer*). Le GC possède également un détecteur FID, permettant d'acquérir un chromatogramme FID en parallèle à l'acquisition MS. Durant les extractions HS-SPME, les vials étaient agités à une vitesse de 250 rpm. Suite à chaque extraction, la fibre était exposée, pendant 20 min, à une température légèrement inférieure à sa température limite, permettant ainsi la désorption des composés résiduels et supprimant les risques de « *cross-contamination* ».

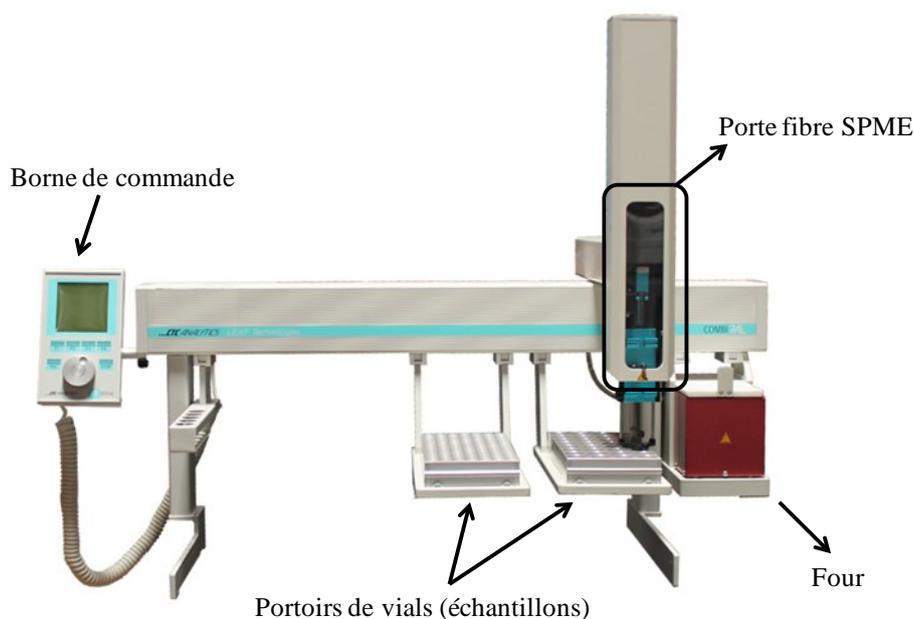


Figure 2-4 : Schéma annoté de l'échantillonneur automatique « CombiPal » (adaptée de www.kitmondo.com).

Dans tous les cas, trois répétitions d'extraction ont permis d'évaluer la répétabilité de l'approche. L'injection a été effectuée en mode splitless à 250°C. Le gaz vecteur était l'hélium (He), à une pression constante de 64 kPa. La séparation chromatographique a été effectuée sur une colonne capillaire DB5MS ayant les caractéristiques suivantes : longueur 30m; diamètre interne 0,32 mm; épaisseur de la phase stationnaire 1 µm. La programmation de température est récapitulée dans le **tableau 2-6**. La ligne de transfert était chauffé à 320°C aboutissant à la chambre d'ionisation par impact électronique (70 eV). Le spectromètre de masse opérait avec un analyseur quadripolaire.

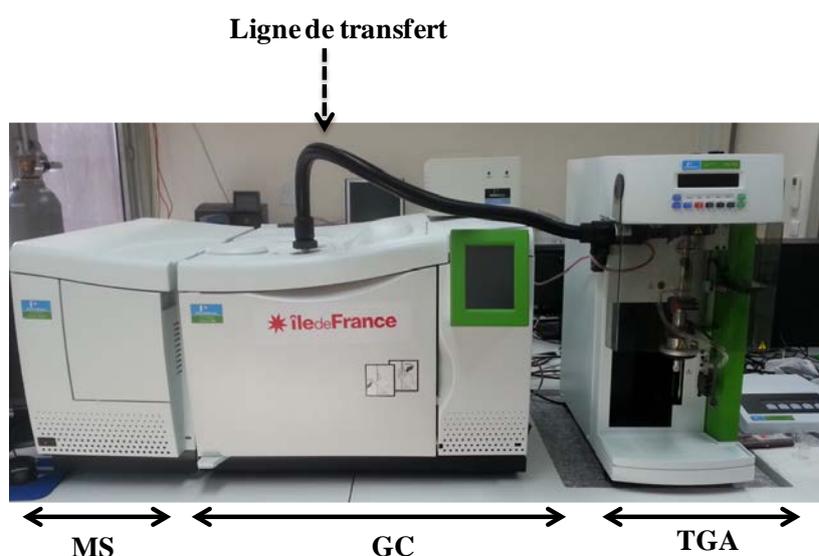
Tableau 2-6 : Programmation de la température du four de la méthode GC-MS utilisée pour l'identification des composés volatils dans les p-FCMs.

Rampe (°C/min)	T (°C)	Palier (min)	Temps d'analyse (min)
0	35	5	5
3	130	0	36
6	250	0	56
7	320	1	67

Dans le but de maximiser le nombre de composés détectés, le mode « Scan » a été utilisé, permettant ainsi d'obtenir des chromatogrammes TIC (*total ion current*). La gamme de m/z choisie variait entre 29 et 600, avec une fréquence de 4 scan/s. Les données étaient acquises par le logiciel *MSD Chemstation*. Toutes les identifications étaient effectuées par des comparaisons spectrales (bibliothèques Wiley 7 et NIST05). Les propositions d'identification étaient considérées valables quand le pourcentage de similitude spectrale était supérieur à 90%. En outre, des comparaisons avec des standards étaient effectuées afin de valider des identifications plus spécifiques.

- Analyse thermogravimétrique (TGA) couplée à la GC-MS

Dans quelques cas spécifiques, des analyses ont été effectuées par TGA/GC-MS afin d'identifier les produits de dégradation thermique des p-FCMs, permettant ainsi de valider les identifications en HS-SPME/GC-MS. L'appareillage utilisé est représenté dans la **figure 2-5**. Le système est formé par un analyseur thermogravimétrique PyrisTM 1 TGA (PerkinElmer) couplé, par une ligne de transfert chauffée (280°C), à un GC Clarus 680 (PerkinElmer) avec un détecteur MS Clarus SQ8 (PerkinElmer).

**Figure 2-5 :** Couplage TGA/GC-MS utilisé pour l'identification des produits de dégradation thermique des p-FCMs.

Des masses comprises entre 5 et 15 mg étaient placées dans les creusets en platine de la TGA. Le programme de chauffe appliqué dans le four de la TGA débutait à 50°C suivi d'une rampe de 20°C/min pour atteindre une température finale de 600°C. Le four du TGA était balayé continuellement par un flux de N₂ à 20 mL/min. Quand la température du four TGA atteignait 470°C, un échantillon gazeux était injecté en tête de la colonne GC, par aspiration pendant 30s. La programmation de la température du four GC se déclenchait ensuite, passant d'une température de 30°C jusqu'à 250°C avec une rampe de 5°C/min. Le gaz vecteur était l'hélium (He) à une pression de 6 psi. Une colonne polaire et à phase stationnaire épaisse (DB-FFAP-*Agilent J&C GC columns*, longueur 30 m; diamètre interne 0,32 mm; épaisseur de la phase stationnaire 1 µm) a été utilisée afin de mieux retenir les divers composés volatils produits par la thermo-dégradation du matériau. La ligne de transfert GC-MS était chauffée à 250°C conduisant à une chambre d'ionisation par impact électronique (70 eV), suivie par un analyseur quadripolaire.

2.1.1.3. Analyse des composés semi-volatils et non-volatils dans les p-FCMs

La méthodologie d'analyse des composés semi et non-volatils dans les p-FCMs s'est basée en premier et dans les deux cas, sur des extractions par « Soxhlet » ou par extraction accélérée par solvant (ASE). Ensuite, les étapes suivant l'extraction (concentration, clean-up, analyse) différaient selon la volatilité des analytes.

- Extraction par solvant (Soxhlet/ASE)

L'extraction par « Soxhlet » a été principalement utilisée dans ce travail. Dans tous les cas, 5 g de cryo-broyat ou de morceaux de matériaux ont été placés dans des cartouches en cellulose (*Whatman*) et extraits par du dichlorométhane (DCM). L'extraction s'est effectuée pendant 16h, à une vitesse équivalente à un cycle chaque 20-30 min. Le ballon contenant le solvant et quelques grains de carborundum (Prolabo) était placé dans un bain-marie à 40°C (température assurant l'ébullition du DCM). Les volumes de DCM ont été adaptés aux volumes des extracteurs Soxhlet utilisés, allant de 50 à 200 mL. Trois répétitions d'extraction ont été continuellement effectuées afin de tester la répétabilité de la méthode.

Dans quelques cas spécifiques, des extractions étaient effectuées en utilisant un dispositif automatisé où l'extraction s'effectue sous pression et à haute température: *accelerated solvent extraction* (ASE) (**figure 2-6**). L'extracteur ASE utilisé appartenait à la marque Dionex (ASE-350). Une membrane en cellulose a été placée au fond des cellules d'extraction

pour retenir les échantillons (*Dionex corporation*, P/N 056780). Les échantillons (broyat ou morceaux) étaient mélangés à 2,5 g de terre diatomée (SiO_2), afin d'assurer une bonne dispersion de l'échantillon durant l'extraction et éviter les agrégats. Les conditions expérimentales appliquées sont regroupées dans le **tableau 2-7**.

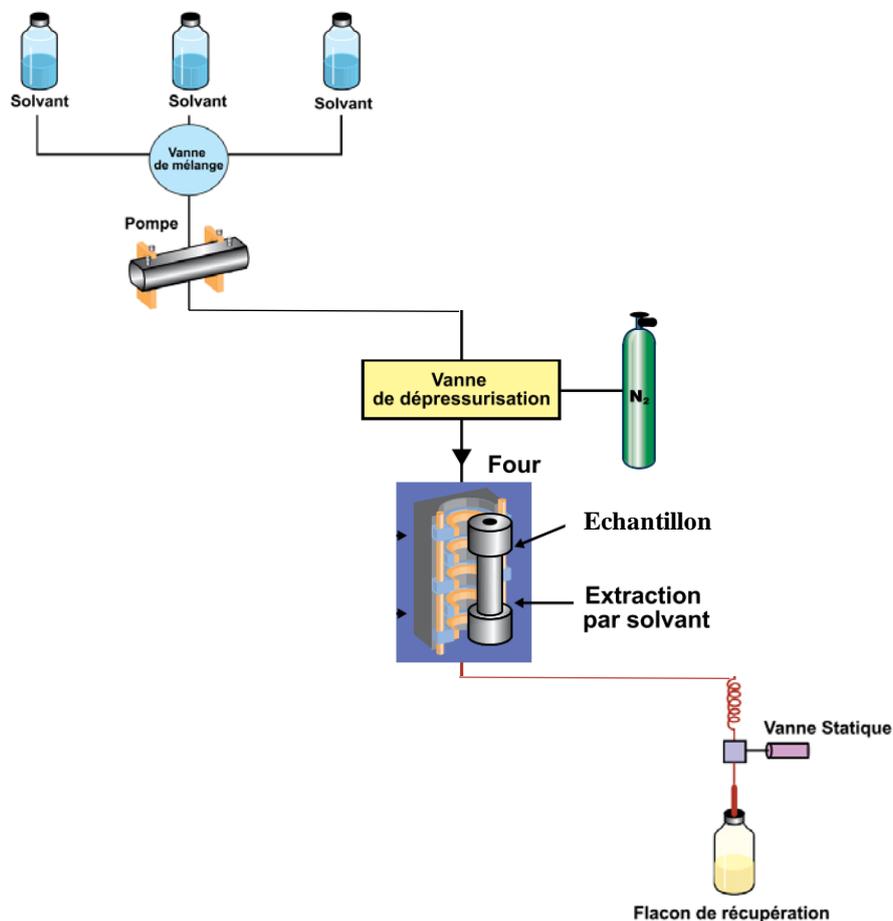


Figure 2-6 : Schéma du système ASE : extraction accélérée par solvant [adapté de (Dionex, 2010)].

L'ASE procède à l'extraction en suivant la séquence des étapes suivantes : (i) la cellule est remplie de solvant. (ii) La cellule est chauffée et mise sous pression. (iii) L'échantillon est maintenant sous pression et à la température fixée pendant un temps de contact statique. (iv) Du solvant frais est pompé au travers de l'échantillon et des canalisations. (v) le système est purgé à l'azote. Ce cycle peut être répéter le nombre de fois désiré. Dans quelques cas, l'échantillon est chauffé pour quelques minutes avant l'introduction du solvant.

Des conditions similaires, à celles appliquées pour l'extraction Soxhlet, étaient sélectionnées durant l'extraction ASE, telles que la masse de l'échantillon et le solvant d'extraction. Ce choix a été adopté afin de pouvoir établir des comparaisons ultérieures entre les deux modes d'extraction. Pour chaque échantillon, trois répétitions d'extraction successives étaient réalisées.

Tableau 2-7 : Conditions expérimentales de l'extraction ASE.

Masse de l'échantillon	5 g
Solvant	DCM
Pression	1500 psi
Température	110°C (l'échantillon est chauffé 6 min avant l'introduction du solvant)
Temps de contact statique (contact solvant-échantillon : extraction)	5 min
Temps de purge	80 s
Nombre de cycles	3
Volume de rinçage	60%

Dans quelques cas, un étalon interne a été introduit au début de la procédure d'extraction, que ce soit pour l'extraction Soxhlet ou par ASE, afin d'effectuer des semi-quantifications des analytes extraits. L'étalon interne sélectionné était le benzoate d'éthyle. Une solution à 1 mg/L a été préparée dans le DCM. Ensuite, chaque échantillon (cryo-broyat de p-FCMs) était dopé par 1 mL de la solution étalon, avant son extraction.

- Concentration des extraits destinés à l'analyse des composés semi-volatils

Dans le cas où des analytes semi-volatils étaient ciblés, les extraits étaient concentrés à l'aide d'un dispositif Kuderna-Danish (**figure 2-7**). Ce choix de dispositif a été adopté afin d'éliminer au maximum le solvant d'extraction, tout en limitant la perte des analytes semi-volatils.



(a)



(b)

Figure 2-7 : (a) Dispositif Kuderna-Danish utilisé pour concentrer les extraits destinés à l'analyse des composés semi-volatils. (b) : Colonne de Snyder.

Le dispositif (**figure 2-7-a**) est composé d'un ballon et d'une colonne à distiller dite de « Snyder ». L'extrait est placé dans le ballon qui a son tour est immergé partiellement dans un bain-marie, chauffé à une température supérieure de 15-20°C à celle de l'ébullition du solvant. Ce dernier s'évapore et pénètre dans la colonne multi-étages où chaque étage est constitué d'une ouverture étroite couverte par une boule en verre (**figure 2-7-b**). Les vapeurs du solvant doivent engendrer une pression suffisante pour forcer les boules à bouger et permettre ainsi le passage de la vapeur vers l'étage suivante. Ce système assure la condensation des vapeurs du solvant permettant le nettoyage des parois du système, ainsi que celle des vapeurs organiques, évitant la perte des composés volatils. Les extraits étaient concentrés d'un volume de 50-200 mL jusqu'à un volume final de 1 mL.

- Analyse des composés semi-volatils par GC-MS

Les extraits concentrés jusqu'à 1 mL étaient transvasés dans des flacons (1 mL) avec des bouchons munis de septum, permettant la pénétration de la seringue sans ouverture du vial. Le même système CombiPal-GC-MS, décrit auparavant, a été utilisé mais cette fois-ci en mode « injection-seringue » (le porte-fibre a été remplacé par un porte-seringue muni d'une seringue de 10 µL). La séparation chromatographique a été effectuée sur une colonne DB5MS ayant les caractéristiques suivantes : longueur 30 m, diamètre interne 0,32 mm, épaisseur de la phase stationnaire 1 µm. Les paramètres expérimentaux de la méthode sont regroupés dans le **tableau 2-8**.

Tableau 2-8 : Conditions expérimentales de la méthode GC-MS utilisée pour l'identification des composés semi-volatils dans les p-FCMs.

Volume injecté	5 µL
Température de l'injecteur	250°C
Mode d'injection	Splitless/Split (après 1 min split 40 mL/min)
Programmation de la température du four	40°C pendant 1 min
	10°C/min jusqu'à 70°C
	3°C jusqu'à 300°C
	300°C pendant 25 min
Temps d'analyse	105 min
Gaz vecteur; pression	He; 64 kPa

Un « délai solvant » a été appliqué dans le cas des injections liquides. Il consiste à laisser le filament de la source d'ionisation (EI) éteint pendant un certain temps (5 min dans notre cas) pour éviter la saturation du spectromètre de masse par le pic du solvant qui va être élué en premier.

- Concentration et clean-up des extraits destinés à l'analyse des composés non-volatils

Dans le cas où les analytes étaient strictement non-volatils, le volume de l'extrait était réduit à l'aide d'un évaporateur rotatif (*Büchi R-114, Flawil, Switzerland*) en utilisant une température de 30°C à 300 mbar, d'un volume de 50-200 mL jusqu'à un volume de 5 mL, approximativement. Les 5 mL ont été ensuite transférés dans un flacon afin de réaliser un séchage à sec sous flux d'azote. Le résidu solide a été récupéré avec 1 mL d'ACN et passé aux ultrasons pendant 30 min. Ce changement de solvant était effectué afin d'éliminer les oligomères et les molécules de hauts poids moléculaires (clean-up), insoluble dans l'ACN. Le volume final (1 mL) était filtré à l'aide d'un filtre en PTFE (*Whatman*, porosité 0,45 µm) sur seringue en verre, afin d'éliminer le résidu insoluble.

- Analyse des composés non-volatils par FIA-LC-ESI-MS

L'analyse des composés non-volatils des extraits de p-FCMs (1 mL dans de l'ACN), reposait sur la méthode des « injections en flux continu (*flow injection analysis* : FIA) ». Cette méthode consiste à utiliser le même dispositif qu'une analyse LC-MS classique mais en supprimant la colonne chromatographique, permettant ainsi de réduire les temps d'analyse jusqu'à quelques minutes ainsi que les volumes de solvant consommés, tout en effectuant des injections automatisées. Cette méthode, fréquemment utilisée en métabolomique (Fuhrer, Heer, Begemann, & Zamboni, 2011; González-Domínguez, García-Barrera, & Gómez-Ariza, 2015), a nécessité une mise au point au préalable pour pouvoir l'appliquer à l'analyse des extraits de matériaux plastiques.

Pour ce faire, dix additifs, parmi les plus employés dans les formulations des plastiques, étaient sélectionnés (les premiers 10 additifs du **tableau 2-3**). Des solutions individuelles de ces additifs ont été préparées à des concentrations de 1 mg/L. Une première série a été préparée directement par dissolution de chacun des additifs dans le DCM, afin d'obtenir des solutions-mères à des concentrations de 1000 mg/L. Ensuite, une dilution de 1000 fois a été réalisée dans un mélange ACN/Eau (65/35), permettant d'obtenir des solutions-filles à 1mg/L. Une deuxième série a été préparée de la même manière mais avec des masses d'additifs ayant subi un vieillissement dans un four pendant 15 min à 220°C. Ces solutions d'additifs vieillis ont été préparées afin d'étudier l'effet de la dégradation thermique des additifs sur l'apparition potentielles de NIAS durant les procédés de mise en forme des p-FCMs. En outre que les solutions individuelles, un mélange des 10 additifs vierges a été préparé de la même façon, afin de mettre au point les conditions analytiques de la méthode FIA-LC-ESI-MS, permettant de détecter un maximum de composés parmi les 10 additifs

sélectionnés. Les analyses ont été réalisées sur un chromatographe de type *Thermo Surveyor* couplé à un spectromètre de masse de type *Thermo LCQ*, les deux pilotés par le logiciel *Xcalibur* (*Thermo Scientific*) (**figure 2-8**).



Figure 2-8 : Système LC-MS utilisé pour les analyses en mode FIA.

Le système est équipé d'un échantillonneur automatique avec une boucle d'injection de 25 μL . Le volume injecté était de l'ordre de 5 μL . Une phase mobile isocratique ACN/Eau (65/35) a été utilisée. Suite à la suppression de la colonne chromatographique, nous avons rencontré des difficultés de démarrage de notre système à cause de la faible perte de charge qui empêchait la stabilisation de la pression. Afin de surmonter ce problème, nous avons ajouté, à la place de la colonne, un capillaire inerte de 10 μm de diamètre interne et de 35 cm de longueur. Au niveau MS, une source d'ionisation ESI (**figure 2-9**) a été utilisée, avec l'azote (N_2) comme gaz de nébulisation.

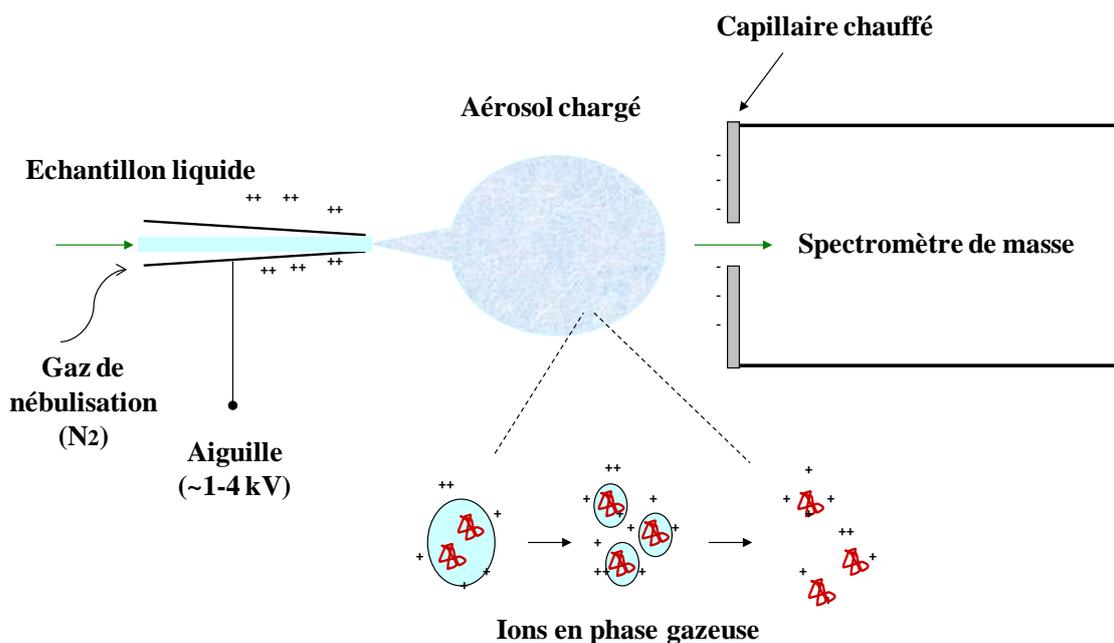


Figure 2-9 : Schéma représentatif du mode de fonctionnement de l'ioniseur *electrospray* (ESI).

L'analyseur était du type « piège ionique » (**figure 2-10**). Ce type d'analyseur permet d'effectuer des analyses en MSⁿ, très intéressantes pour les tentatives d'identification ultérieures. L'hélium (He) est généralement utilisé dans ce type d'analyseur afin d'amortir l'énergie cinétique des ions et faciliter leur focalisation vers le centre du piège.

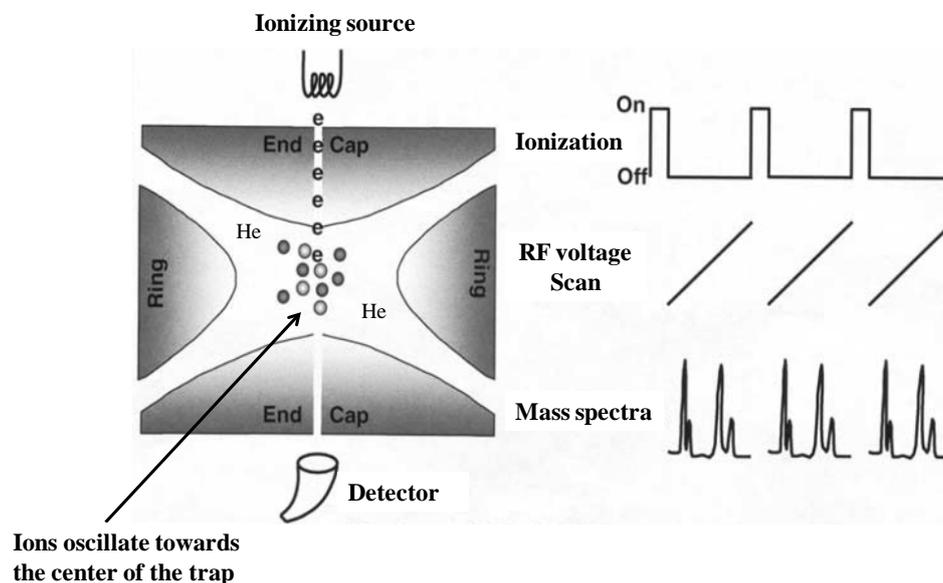


Figure 2-10 : Représentation schématique d'un analyseur du type « piège ionique » (Stafford, 2002).

Dans cette étape, nous avons entamé le travail par des infusions (injections directes dans la source) des solutions standards individuelles et du mélange d'additifs, afin de mettre au point les méthodes MS et cela dans les deux modes d'ionisation positif ESI (+) et négatif ESI (-). Le critère adopté était le nombre d'additifs détectés parmi les 10 sélectionnés. L'objectif de la mise au point consistait à maximiser ce nombre afin de disposer d'une méthode qui nous permettrait de détecter la fourchette la plus large de composés non-volatils des p-FCMs. Des analyses en modes MS/MS et MSⁿ ont été de même effectuées lorsqu'il était intéressant d'étudier les fragmentations poussées des substances en question.

Dans une deuxième étape, nous avons injecté en mode FIA le mélange d'additifs en utilisant une phase mobile ACN/Eau (65/35) neutre, puis acidifiée avec une addition d'acide formique à 0,1% en mode positive et basifiée avec un ajout d'ammoniaque à 0,1% en mode négatif et cela selon les méthodes MS déjà mises au point. Cette étape avait pour objectif de tester l'influence d'ajout d'un acide ou bien d'une base sur l'amélioration ou non du signal. Le critère d'amélioration était les intensités des différents m/z des spectres de masse des standards d'additifs en question. Pour ce faire, trois mélanges d'additifs étaient considérés. Ils étaient préparés de la même façon à partir de la solution mère par dilution dans un mélange ACN/Eau (65/35). Chaque mélange a été injecté trois fois et cela avec une phase mobile

neutre et acidifiée (en mode positif) et une phase mobile neutre et basique (en mode négatif). Des blancs ainsi que des étalons de contrôle qualité [(Irganox 1010 en ESI(-) et Tinuvin 770 en ESI(+)] ont été régulièrement injectés, pour s'assurer que les mesures ne dérivent pas avec le temps.

En ce qui concerne les extraits de p-FCMs (1 mL dans ACN), ils ont été injectés selon les méthodes FIA mises au point, avec trois répétitions d'injection pour chacun. Un blanc d'analyse, préparé par extraction d'une cartouche Soxhlet vide, a été injecté régulièrement, ainsi que des blancs (ACN/Eau) et des étalons de contrôle de la qualité [Irganox 1010 en ESI (-) et Tinuvin 770 en ESI (+)].

- Estimation de la quantité de plastifiant réellement incorporée dans les feuilles PLA

Pour tous les films PLA formulés dans nos laboratoires, les quantités de plastifiants (ATBC, DOA, PEG et PID37TM) incorporées étaient contrôlées par extraction Soxhlet suivie par une analyse gravimétrique. Trois répétitions d'extraction étaient effectuées pour chaque formulation. Cette étape complémentaire était primordiale du fait qu'une quantité d'additifs pourrait être perdue durant les étapes d'extrusion et du thermoformage. Dans tous les cas, 6 g de films ont été extraits par 200 mL d'éthanol pendant 8 h. Les échantillons de PLA étaient ensuite séchés dans une étuve à 40°C pendant 2 jours pour être finalement pesés. La quantité de plastifiants moyenne était obtenue par une simple différence entre la masse initiale et celle après extraction, pour les trois répétitions d'extraction considérées.

2.1.2. Spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier : analyse directe du p-FCMs

Une méthodologie basée sur l'analyse directe du matériau plastique a été adoptée dans le cadre de nos travaux afin de bénéficier de tous les avantages que présente ce type d'approches au niveau réduction des étapes de préparations d'échantillons, des temps d'analyse, des consommations de solvants etc. La technique analytique utilisée était la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier dans le domaine du moyen infrarouge (MIR). Nous avons eu recours au dispositif de réflexion totale atténuée (*attenuated total reflectance* : ATR) comme technique d'échantillonnage spectral, permettant l'acquisition des spectres MIR sans préparation d'échantillons. Dans cette technique, le rayonnement infrarouge est dirigé vers un cristal d'indice de réfraction relativement élevé. Suite à la réflexion du rayonnement dans le cristal, une onde appelée « évanescente » est générée et pénètre dans l'échantillon, qui se trouve en contact intime avec le cristal et cela pour une profondeur allant de 0,5 à 5 microns (Murphy, Kirwan, & McLoughlin, 2003).

Deux spectromètres ont été utilisés dans le cadre de nos travaux : un Bruker Vector 33 (*Bruker Optics GmbH*), muni d'un ATR diamant mono-réflexion (*Golden Gate, Specac, UK*) (**figure 2-11**) et un Bomem MB100 (*ABB Bomem, Quebec City, Que., Canada*) muni d'un ATR similaire (diamant mono-réflexion) mais d'une marque différente (*Pike Miracle, Cottonwood Dr, Madison, USA*) (**figure 2-12**).



Figure 2-11 : Appareillage ATR-MIR (Bruker Vector 33) utilisé pour les analyses directes des p-FCMs.

Dans les deux cas, l'acquisition des spectres était effectuée entre 4000 et 600 cm^{-1} en cumulant à chaque fois 32 scans. La résolution spectrale était de 2 cm^{-1} . L'air a été considéré comme référence pour l'enregistrement des spectres *background*. Les données étaient acquises sous la forme de mesures d'absorbance. Pour chaque échantillon, six répétitions étaient effectuées en six points différents de la surface de l'échantillon (approximativement une surface de 1 dm^2 a été sondée), afin d'avoir une analyse représentative de l'échantillon.

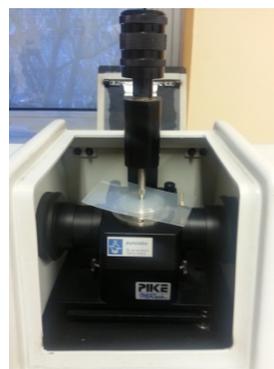


Figure 2-12 : Appareillage ATR-MIR (Bomem MB100) utilisé pour les analyses directes des p-FCMs.

Les mêmes caractéristiques des ATR (nature du cristal, mono réflexion etc.) ainsi que les mêmes conditions opératoires ont été adoptées pour les analyses sur les deux spectromètres, afin de pouvoir établir des comparaisons spectrales ultérieures.

2.1.3. Analyse calorimétrique différentielle (differential scanning calorimetry: DSC)

Des études des propriétés thermiques des polymères ont été effectuées à l'aide de la calorimétrie différentielle (DSC). Pour ce faire, l'échantillon à analyser (masse entre 3 et 6 mg) était pesé dans un creuset en aluminium à l'aide d'une balance analytique (*Mettler Toledo AX205 Delta Range*) puis placé dans le four du calorimètre (*DSC1, Star system, Mettler Toledo*) où se trouve également la référence, soit un creuset vide. L'appareil utilisait l'azote (50 mL/min) comme gaz de protection et gaz de purge ainsi qu'un système de refroidissement. La programmation de température du four adoptée pour l'analyse des taux de cristallinité était constituée de trois cycles : une première chauffe entre 0 et 300°C avec une rampe de 10°C/min, suivie d'une isotherme à 300°C pendant 5 min. Le four était ensuite refroidi avec la même vitesse jusqu'à 0°C pour enchaîner une deuxième chauffe jusqu'à 300°C mais cette fois-ci avec une rampe de 5°C/min, pour mieux déceler la transition vitreuse. Deux répétitions ont été effectuées sur deux masses pesées à partir de chaque p-FCMs considéré.

Les calculs du taux de cristallinité ont été effectués en utilisant l'équation 1 :

$$X_c = \frac{\Delta H_f - \Delta H_{cc}}{\Delta H_f^0} \quad (1)$$

ΔH_f^0 = enthalpie de fusion standard d'un homopolymère 100% cristallin.

(X_c : taux de cristallinité en % ; ΔH_f : enthalpie de fusion ; ΔH_{cc} : enthalpie de cristallisation froide).

2.2. Évaluation des interactions p-FCMs / huiles végétales

Dans ce paragraphe, nous détaillerons les différentes approches mises au point pour l'évaluation des interactions entre les p-FCMs et un milieu gras tel que les huiles végétales. En respectant les objectifs initiaux du travail, toutes les méthodologies étaient basées sur des méthodes ne nécessitant que de simples manipulations de l'échantillon. L'approche globale consistait à établir des interactions entre les p-FCMs et les huiles, sous des conditions de vieillissement accélérées. Ensuite, les huiles avant et après contact étaient caractérisées pour évaluer la migration des contaminants, issus potentiellement de l'interaction p-FCMs/ huile, selon les approches suivantes :

- Analyse des migrants potentiels volatils par HS-SPME/GC-MS.
- Analyse directe des huiles par fluorescence frontale 3D et ATR-MIR.
- Caractérisation classique des huiles (indice de peroxyde et acidité).

Une analyse supplémentaire a été effectuée. Elle consistait à extraire le matériau après contact pour quantifier la masse d'huile sorbée, nous permettant ainsi de compléter notre évaluation des interactions p-FCMs / huile.

2.2.1. Tests d'interaction p-FCMs / huiles végétales

Les conditions des tests d'interaction utilisés pour l'évaluation des migrations spécifiques et/ou globales, sont très clairement détaillées dans le règlement européen EU N°10/2011 ainsi que dans des normes telles que la NF-EN 1186-2 qui a été largement consultée dans le cadre de notre travail. Ces tests précisent les durées et les températures de contact, les milieux simulants à utiliser, les spécifications des méthodes analytiques etc. Dans notre cas, nous nous sommes inspirés de ces conditions afin d'établir les tests d'interaction.

Deux huiles végétales ont été considérées : l'huile de tournesol et l'huile d'olive. Dans le cadre de la thèse, le travail a porté majoritairement sur l'huile d'olive, huile présentant un intérêt économique pour les pays méditerranéens parmi lesquels figure le Liban. Les interactions étaient effectuées avec trois p-FCMs : le PET, le PP et le PLA. Dans les deux paragraphes suivants, nous présenterons les différents tests d'interactions effectués ainsi que les différentes collections d'échantillons qui ont été analysés par les approches analytiques considérées.

2.2.1.1. Tests d'interaction : PET / huile de tournesol

Dans cette étude nous rappelons les tests d'interaction par « remplissage » qui ont été effectués sur les huiles de tournesol. Ils consistaient à soumettre trois types d'huiles de tournesol (A, O et L), de marques et de dates de production différentes (revoir paragraphe 1.2), à des interactions sous des conditions de vieillissement accélérées à 40°C, pendant 10, 20 et 30 jours. Une bouteille (1L) de chaque marque a été placée dans l'étuve à 40°C. Un volume (200 mL) de chacune des huiles a été placé dans un flacon en verre et a été soumis aux mêmes conditions de température et de durées d'interaction. Ces échantillons ont servi comme témoins dans les traitements ultérieurs. Le **tableau 2-9** récapitule la collection d'échantillons d'huiles de tournesol, ainsi que les conditions expérimentales des tests d'interaction. Au total, $3 \times 7 = 21$ échantillons constituaient la collection.

A chaque durée (10, 20 et 30 j), la bouteille PET ainsi que le flacon en verre en question était enlevés de l'étuve. Un échantillon d'huile a été directement retiré de la bouteille en PET. Les deux huiles (témoins et en interaction) étaient conservées à une température de -18°C jusqu'au moment de l'analyse.

Tableau 2-9 : Conditions expérimentales des interactions PET / huile de tournesol.

Durée de contact (jours)	Huiles de référence	Interaction PET/Huile de tournesol
0	-	1 Bouteille A / 1 Bouteille O / 1 Bouteille L
10	1 flacon A / 1 flacon O / 1 flacon L	1 Bouteille A / 1 Bouteille O / 1 Bouteille L
20	1 flacon A / 1 flacon O / 1 flacon L	1 Bouteille A / 1 Bouteille O / 1 Bouteille L
30	1 flacon A / 1 flacon O / 1 flacon L	1 Bouteille A / 1 Bouteille O / 1 Bouteille L
Total		21

2.2.1.2. Tests d'interaction : PP-PLA / huile d'olive

Dans le cadre de l'étude des interactions p-FCMs / huile d'olive, des tests par « immersion » ont été adoptés. Des contenants en PP (boîtes pour Halawa) et des barquettes en PLA (obtenues par extrusion thermoformage de granulés PLA 4032D) ont été utilisés pour l'évaluation des interactions avec une huile d'olive de qualité extra-vierge « Puget » (revoir **tableau 2-1**). Les conditions des tests d'interaction étaient inspirées de la norme NF-EN-1186-2. Pour la préparation des échantillons, les parois des récipients (boîtes en PP et barquettes en PLA) étaient découpées en morceaux rectangulaires, utilisant des ciseaux et des gants en coton, afin de minimiser la manipulation de l'échantillon et assurer une surface assez propre. Ensuite, des morceaux ont été collectés pour obtenir une surface équivalente à 1 dm², correspondant à 8 g dans le cas du PP et 2 g dans le cas du PLA. Les 1 dm² étaient immergés dans des flacons en verre (250 mL) contenant 100 ± 5 mL d'huile d'olive. Le volume adopté a assuré l'immersion totale des échantillons. Les flacons étaient ensuite placés dans une étuve à 40°C. Trois durées d'interaction étaient considérées pour le suivi de l'interaction : 10, 20 et 30 jours. Pour chaque durée d'interaction, trois répétitions d'interaction ont été adoptées (3 flacons) ainsi qu'un flacon contenant l'huile seule (témoin-sans p-FCMs). Un volume suffisant de l'huile à t = 0 a été conservé à -18°C pour les analyses ultérieures. Les conditions expérimentales des interactions ainsi que les échantillons obtenus sont représentés dans le **tableau 2-10**. Tous les flacons utilisés avaient les mêmes volumes, assurant ainsi un même rapport « volume huile/volume espace de tête ».

Tableau 2-10 : Conditions expérimentales des interactions p-FCMs / huile d'olive.

Durée de contact (jours)	Huile de référence	PP/huile d'olive	PLA/huile d'olive
0	1 flacon	-	-
10	1 flacon	3 flacons	3 flacons
20	1 flacon	3 flacons	3 flacons
30	1 flacon	3 flacons	3 flacons
Total		22 flacons	

Dans le cas des interactions, nous pouvons nous attendre à des variabilités dans les caractéristiques du p-FCM, au niveau de sa surface, de son épaisseur etc. Ces variabilités pourraient influencer sur les résultats des interactions. Par conséquent, trois flacons indépendants ont été considérés dans ce cas. Cependant, dans le cas des huiles témoins, ces sources de variabilités n'existent plus ; nous nous sommes donc contentés à un flacon pour chaque durée d'interaction.

Après chaque durée de vieillissement, les flacons étaient retirés de l'étuve et les p-FCMs étaient enlevés immédiatement en laissant l'huile adhérant à leurs surfaces s'écouler dans le flacon. L'huile a été ensuite conservée à -18°C pour les analyses ultérieures ainsi que le matériau plastique pour la quantification de la masse d'huile sorbée.

2.2.2. Évaluation des interactions p-FCMs/huiles végétales : les migrants volatils

Dans un premier temps, nous avons développé une approche analytique visant à caractériser les contaminants volatils ayant migré dans l'huile après contact avec les p-FCMs. La technique de choix était la HS-SPME/GC-MS du fait qu'elle ne nécessite aucune préparation de l'huile, contrairement aux approches classiques qui se basent sur l'extraction-solvant de l'huile suivie par des étapes de clean-up et de concentration. Nous rappelons ci-dessous le travail préliminaire qui a été effectué sur l'huile de tournesol. Ensuite, l'étude approfondie a été poursuivie dans le cadre de la thèse avec l'huile d'olive.

2.2.2.1. Étude préliminaire : interaction p-FCMs / huile de tournesol

Les conditions expérimentales de l'extraction effectuée par HS-SPME sont rappelées dans le **tableau 2-11**. Ces conditions étaient adaptées de la référence bibliographique suivante (Gilbert-López et al., 2010), présentant une méthode rapide pour l'analyse des BTEXS dans l'huile d'olive par HS/GC-MS.

Tableau 2-11 : Conditions de l'extraction des composés volatils à partir de l'huile de tournesol par HS-SPME.

Masse d'huile	10 g
Revêtement de la fibre	CAR/PDMS (75 µm)
Température d'extraction	90°C
Durée d'incubation	5 min
Durée d'extraction	30 min
Durée de désorption	5 min
Température de désorption	200°C dans l'injecteur du GC (en mode splitless)

L'appareillage utilisé consistait en un GC-MS muni d'un échantillonneur automatique CombiPal (appareillage présenté dans le paragraphe 2.1.1.2). Une colonne DB5-MS a été utilisée pour les séparations chromatographiques (*J & W Scientific 123-5536 IU*), ayant les spécifications suivantes : longueur 30 m ; diamètre interne 0,32 mm ; épaisseur de la phase stationnaire 0,5 μm . La programmation de la température du four débutait à 35°C pendant 10min, suivie par une rampe de 5°C/min jusqu'à 60°C, une isotherme pendant 1min, ensuite une deuxième rampe de 9°C/min jusqu'à 200°C, maintenue pendant 2 min. L'impact électronique (EI) a été utilisé comme mode d'ionisation avec une énergie de 70 eV. La gamme de m/z balayée était entre 29 et 500 m/z. Les tentatives d'identification étaient effectuées par comparaisons spectrales avec les bibliothèques NIST et Wiley.

2.2.2.2. Optimisation de l'extraction des contaminants volatils à partir de l'huile d'olive par HS-SPME

L'huile d'olive est une matrice alimentaire riche en composés d'arôme de différentes familles chimiques. Lors du contact avec des p-FCMs, des contaminants volatils de natures chimiques diverses peuvent migrer, venant complexifier l'empreinte chromatographique des composés volatils de l'huile. De manière à différencier ces deux populations de composés volatils, l'extraction par HS-SPME a nécessité une optimisation plus poussée que dans le cas des huiles de tournesol. L'optimisation a été menée à l'aide de la méthodologie des surfaces de réponses obtenues en GC-FID.

Pour ce faire, une liste de composés volatils a été sélectionnée, parmi les contaminants volatils présentant un risque de migrer vers l'huile d'olive. Les contaminants sont représentatifs des familles suivantes : les BTEXS, les aldéhydes, les alcanes linéaires et les phtalates (revoir le **tableau 2-2**). La méthodologie qui a été envisagée consistait à doper l'huile par un mélange de ces contaminants (1 mg/kg pour les BTEXS, benzaldéhydes, C₁₂ et 5 mg/kg pour les phtalates) et optimiser une méthode permettant de détecter un maximum d'entre eux en termes de nombre et de quantité. L'huile utilisée dans cette étape était de la marque Saïfan (Liban) avec une acidité de 0,4%. La procédure de dopage consistait à préparer une solution mère dans l'huile d'olive, contenant 1000 mg/kg de BTEXS, benzaldéhyde et dodécane et 5000 mg/kg de phtalates. Dans une première étape, cette solution a été diluée 10 fois par de l'huile pour obtenir une solution intermédiaire, qui à son tour a été diluée 100 fois pour aboutir à la solution finale avec laquelle l'optimisation a été effectuée. Pour chaque préparation ou dilution, l'huile a été soumise aux ultrasons pendant 20 min, afin d'homogénéiser la solution.

Suite à une étude bibliographique détaillée concernant les conditions expérimentales des extractions des composés volatils de l'huile d'olive par HS-SPME, nous avons sélectionné les facteurs à optimiser et leurs niveaux (**tableau 2-12**). Le critère à optimiser était la maximisation du nombre et des surfaces des pics des contaminants détectés en GC-FID.

Tableau 2-12 : Les facteurs et leurs niveaux sélectionnés pour l'optimisation de l'extraction des contaminants volatils de l'huile d'olive par HS-SPME.

Facteurs à optimiser	Niveaux
Masse de l'échantillon	1-3 g
Durée d'incubation	5-10 min
Durée d'extraction	30-60 min
Température	60-90°C

Le plan d'expériences sélectionné pour l'optimisation consistait en un plan composite centré (modèle polynomial du 2nd ordre ; domaine sphérique). Au total, 30 expériences étaient nécessaires parmi lesquelles 6 répétitions au centre du domaine expérimental (**tableau 2-13**). La génération du modèle, du plan d'expériences ainsi que tous les calculs statistiques étaient effectués en utilisant le logiciel NEMRODW (version 2007-03).

Tableau 2-13 : Plan d'expériences pour l'optimisation de l'extraction des composés volatils à partir de l'huile d'olive, par HS-SPME.

Expérience	Masse d'huile (g)	Durée d'incubation (min)	Durée d'extraction (min)	Température d'extraction (°C)
1	1,0	5,0	60	30
2	3,0	5,0	60	30
3	1,0	10,0	60	30
4	3,0	10,0	60	30
5	1,0	5,0	90	30
6	3,0	5,0	90	30
7	1,0	10,0	90	30
8	3,0	10,0	90	30
9	1,0	5,0	60	60
10	3,0	5,0	60	60
11	1,0	10,0	60	60
12	3,0	10,0	60	60
13	1,0	5,0	90	60
14	3,0	5,0	90	60
15	1,0	10,0	90	60
16	3,0	10,0	90	60
17	0,0	7,5	75	45
18	4,0	7,5	75	45
19	2,0	2,5	75	45
20	2,0	12,5	75	45

21	2,0	7,5	45	45
22	2,0	7,5	105	45
23	2,0	7,5	75	15
24	2,0	7,5	75	75
25	2,0	7,5	75	45
26	2,0	7,5	75	45
27	2,0	7,5	75	45
28	2,0	7,5	75	45
29	2,0	7,5	75	45
30	2,0	7,5	75	45

Les extractions étaient effectuées manuellement en utilisant un porte-fibre (*Supelco, USA*) muni d'une fibre triple CAR/DVB/PDMS (50/30 μm). Avant toute utilisation, la fibre était conditionnée selon les instructions du fournisseur (*Supelco, USA*) (1h à 270°C). Pour chaque expérience et selon le plan d'expériences, la masse d'huile d'olive dopée était pesée dans des vials en verre (10 mL), qui étaient ensuite scellés et placés dans un bain-marie (**figure 2-13**). La température de l'eau était réglée selon les températures d'extraction du plan d'expériences. La fibre était ensuite exposée à l'espace de tête (profondeur d'introduction 1cm), pour la durée d'extraction convenable. Finalement, la désorption thermique s'effectuait pendant 6min dans l'injecteur d'un GC-FID.



Figure 2-13 : Procédure de l'extraction manuelle des composés volatils à partir des huiles d'olive par HS-SPME.

Le GC-FID (*Agilent technology 6890N version N.05.04, Network GC System*) était utilisé avec une colonne DB5 (*J & W Scientific, USA*), ayant les spécifications suivantes : longueur 30 m; diamètre interne 0,25 mm; épaisseur de la phase stationnaire 0,25 μm . L'injection a été effectuée en mode splitless à 250°C. La programmation de la température du four était mise au point auparavant en utilisant un mélange des contaminants sélectionnés (BTEXS,

phtalates, benzaldéhyde et dodécane) préparé dans l'ACN (**tableau 2-14**). Le gaz vecteur était l'hélium (He) avec une pression de 12,13 psi et un débit de 1 mL/min.

Tableau 2-14 : Programmation de la température du four du GC assurant la séparation des différents contaminants volatils analysés.

Rampe (°C/min)	T (°C)	Palier (min)	Temps d'analyse (min)
-	50	3	3
15	90	0	6
15	60	1	9
20	200	5	21
20	295	10	35

La répétabilité des optima a été testée (n=6) afin de valider les conditions expérimentales optimales estimées par le modèle. Pour ce faire, 6 extractions ont été effectuées sur 6 huiles dopées. Les surfaces de chaque pic des contaminants étaient considérées. La répétabilité était calculée par pic ensuite leur moyenne a servi pour la présentation des résultats.

2.2.2.3. Analyse et identification des composés volatils dans les huiles d'olive par HS-SPME/GC-MS

En utilisant les conditions optimales, les huiles d'olive, ayant subi les tests d'interaction, étaient analysées par un système GC-MS muni d'un échantillonneur automatique CombiPal en mode SPME (les caractéristiques du système et les conditions d'acquisition des spectres de masse figurent en 2.1.1.2). La programmation de la température du four est celle décrite dans le **tableau 2-14**.

2.2.3. Évaluation des interactions p-FCMs/huiles végétales par fluorescence frontale 3D

Les analyses des huiles ont été effectuées en utilisant un spectromètre de fluorescence frontale 3D (*Aqualog, HORIBA*) disposant d'une lampe en Xénon comme source de fluorescence et d'un CCD (*Charge Coupled Device*) comme détecteur. Contrairement à la fluorescence classique dite « à angle droit » qui ne peut être appliquée qu'à l'étude de systèmes dilués et limpides, la spectroscopie de fluorescence frontale est une méthode multidimensionnelle alternative qui permet l'étude de la fluorescence de systèmes solides, turbides et hétérogènes.

Dans le mode classique, la lumière d'excitation traverse la cuve contenant la solution du fluorophore selon la direction source- échantillon, alors que l'émission de fluorescence, qui

se propage dans toutes les directions, pour un milieu isotrope, est recueillie selon une direction perpendiculaire. Ce type de fluorescence ne s'applique qu'à l'étude des échantillons dilués et limpides ayant des absorbances inférieures à 0,1.

En mode frontal, l'angle d'incidence du faisceau d'excitation forme un angle de 30 à 60° avec la surface de l'échantillon (**figure 2-14**). Ceci permet de mesurer la fluorescence émise en surface et de minimiser l'effet de réflexion de la lumière sur la surface de la cuve de mesure et de l'échantillon. Le trajet optique n'est alors que de quelques mm et dépend de la microstructure de l'échantillon. Cette méthode permet l'acquisition de spectre en peu de temps, d'avoir une meilleure sensibilité, d'éviter une préparation de l'échantillon et de mesurer la fluorescence d'échantillons opaques ou en poudre ainsi que l'étude des milieux alimentaires concentrés.

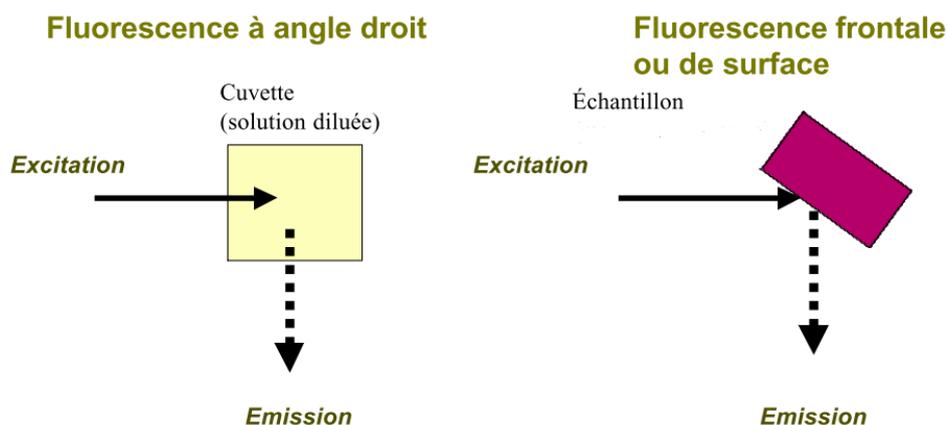


Figure 2-14 : Schéma comparatif entre la fluorescence classique et la fluorescence frontale (Dufour & Frenicia, 2001).

Les analyses étaient effectuées directement sur les huiles, sans aucune préparation préalable et dans des cuvettes en quartz. Le domaine des longueurs d'ondes d'excitation utilisé était fixé entre 240 et 600 nm avec un pas de 4 nm. Le domaine des longueurs d'ondes d'émission utilisé était entre 210 et 620 nm avec un pas de 3,3 nm. Le temps d'intégration utilisé était de 0,20 seconde. L'angle d'incidence, correspondant à l'angle que fait le rayonnement d'excitation avec la surface de la cuvette, était fixé à 47° (la valeur de cet angle a été optimisée préalablement en fonction de l'intensité du signal obtenu). Pour chaque échantillon d'huile, trois prélèvements étaient effectués et chacun était analysé 3 fois, ce qui fait un total de 9 spectres. Tous les spectres étaient corrigés en soustrayant les bandes de diffusion Rayleigh du 1^{er} et 2nd ordre, en se servant d'une fonction implémentée dans le logiciel de l'appareil : Aqualog-Software (*Horiba Scientific*).

2.2.4. Évaluation des interactions p-FCMs/huiles végétales par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectromètre IR à transformée de Fourier utilisé pour cette étude est le VECTOR 33 de la firme BRUKER employé dans le domaine du moyen infrarouge (MIR) avec l'ATR du type « *Golden Gate* » (*Specac, United Kingdom*) en diamant (revoir paragraphe 2.1.2). Le nombre de scans a été fixé à 64 avec une résolution de 4 cm^{-1} . Pour chaque échantillon, une goutte d'huile a été déposée et bien étalée sur la surface centrale du diamant à l'aide d'une pipette pasteur en verre. Six prélèvements différents étaient effectués pour chaque échantillon d'huile (6 gouttes différentes).

2.2.5. Analyses classiques de l'huile : indice de peroxyde et acidité

Les indices de peroxydes (en meqO₂/kg d'huile d'olive) et les acidités (g d'acide oléique dans 100 g d'huile d'olive) étaient déterminés en suivant les protocoles expérimentaux des méthodes officielles décrites dans le règlement EEC N° 2568/91 et ses amendements successifs (*Commission regulation (EEC) No 2568/91 of 11 July 1991 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis*, 1991). Dans tous les cas, deux répétitions étaient effectuées.

Pour le calcul de l'acidité, une masse de 1 g d'huile d'olive a été pesée. Ensuite, 25 mL d'éther éthylique, 25 mL d'éthanol et quelques gouttes de phénolphthaléine ont été ajoutés au milieu. Les acides gras libres étaient dosés par une solution de KOH dans l'éthanol (0,1 N).

Pour le calcul de l'indice de peroxyde, 10 mL d'une solution de chloroforme, 15 mL d'acide acétique et 1 mL d'une solution saturée de KI ont été ajoutés à 1 g d'huile. Ensuite, le mélange a été conservé pendant 5 min à l'obscurité. 75 mL d'eau ultrapure et quelques gouttes d'empois d'amidon ont été ajoutés au milieu et le tout a été titré par une solution de Na₂S₂O₃ (0,01 N).

2.2.6. Quantification de la masse d'huile sorbée dans les p-FCMs

La quantification de l'huile sorbée par le matériau après contact était inspirée de la norme FN-EN-1186-2 sur l'évaluation de la migration globale des matériaux plastiques vers l'huile d'olive (*Materials and articles in contact with foodstuffs-Plastics-Part 2: test methods for overall migration into olive oil by total immersion. XP ENV 1186-2.*, 1995). La méthode consiste à extraire l'huile sorbée puis la quantifier après saponification et estérification par analyse GC-FID.

Après contact avec l'huile, les surfaces des p-FCMs étaient bien nettoyées pour éliminer l'huile adhérente et ensuite les 1 dm² des matériaux étaient introduits dans des flacons compatibles avec leur taille. 5 mL d'une solution d'étalon interne (solution de triheptadécanoïne-C₁₇ à 2 mg/mL dans le n-heptane) et 30 mL d'heptane étaient ajoutés dans chaque flacon. Après fermeture, les flacons ont été mis dans un bain marie à 50°C pour 30 min sous agitation magnétique pour extraire l'huile. Trois extractions successives du même échantillon ont été effectuées selon cette procédure, à chaque fois avec un volume frais d'heptane, afin de s'assurer que la totalité de l'huile sorbée ait été extraite. Ensuite, les extraits étaient récupérés et réunis dans un même ballon. Enfin, l'évaporation à sec était effectuée dans un évaporateur rotatif (*Büchi R-114, Flawil, Switzerland*) placé à 45°C et sous 105 mbar.

Les extraits secs étaient ensuite repris par 10 mL de n-heptane, puis 10 mL d'une solution d'hydroxyde de potassium (11 g/L dans du méthanol) et des pierres poncees étaient ajoutés. Le mélange était ensuite chauffé à ébullition sous reflux pendant 10 min. Puis 5 mL d'une solution de BF₃/MeOH (150 g/L dans du MeOH) étaient ajoutés à travers le réfrigérant et le reflux était maintenu pendant 2 min. Ensuite 15 à 20 mL d'une solution saturée de sulfate de sodium (dans du MeOH) étaient ajoutés dans le ballon après refroidissement. Deux phases se formaient avec les esters méthyliques présents dans la phase heptane supérieure. Le tout était laissé à -18°C pendant une nuit. Enfin 2 µL de la phase heptane étaient prélevés et analysés par GC-FID.

L'analyse des esters méthyliques a été réalisée par un chromatographe en phase gazeuse modèle 8000 Top (*CE Instruments*) muni d'un injecteur manuel (splitless/split) chauffé à 250°C et d'un détecteur FID dont la température était fixée à 250°C. Les composés ont été séparés dans une colonne capillaire en DB-FFAP (30 m × 0,3 mm × 1 µm) avec l'hélium comme gaz vecteur. Le gradient de température du four adapté est 60°C pendant 1 min suivi par une rampe de 7°C/min jusqu'à atteindre 250°C. Un exemple du chromatogramme obtenu est donné dans la **figure 2-15**.

Pour chaque injection des extraits, le rapport de la somme des pics des esters méthyliques de l'huile sur le pic de l'étalon interne était calculé et à partir d'une droite d'étalonnage nous avons pu estimer la masse de l'huile sorbée, exprimée en mg d'huile/dm² de matériau du fait que la surface de p-FCMs utilisée pour chaque essai était équivalente à 1 dm². La droite d'étalonnage était construite en utilisant des masses de 5-10-20-30-40-50 mg d'huile d'olive

non-vieillie. Ces masses d'huile étaient placées dans des flacons en verre avec 5 mL d'étalon interne. Elles ont ensuite subi les mêmes étapes de préparation des esters méthyliques que les extraits de matériaux (90 min dans le bain-marie, séchage à sec, récupération et 10 min de chauffage sous reflux). La droite d'étalonnage était ensuite établie en portant sur l'axe des y le rapport de la somme des aires des pics C_{16} et C_{18} sur l'aire du pic de l'étalon interne (C_{17}) et sur l'axe des x les masses pesées de l'huile d'olive.

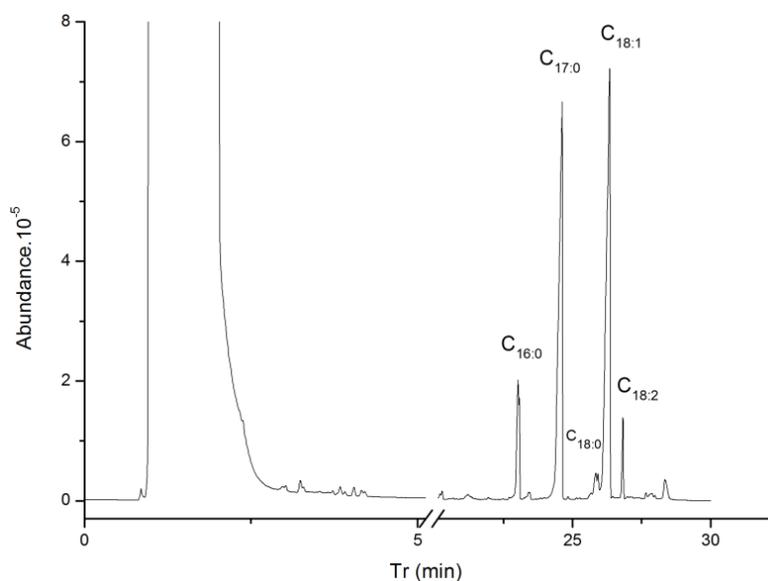


Figure 2-15 : Chromatogramme GC-FID des esters méthyliques de l'huile d'olive ayant été sorbée dans les p-FCMs.

2.3. Méthodes d'analyse multivariée

Dans le cadre de la thèse, quatre techniques analytiques ont été principalement employées: GC-MS, LC-MS, MIR et fluorescence frontale. Ces données ont été ultérieurement traitées par les méthodes multivariées appropriées, suite à un travail préliminaire d'exportation et d'organisation. D'une façon générale, les méthodes d'analyse multivariée se basent sur des calculs matriciels, ce qui implique l'organisation des données à traiter dans des matrices ou des assemblages de matrices sous la forme de cubes de données. Généralement, les échantillons (spectres, chromatogrammes etc.) sont représentés dans les lignes de la matrice tandis que les variables (temps de rétention, longueur d'ondes etc.) le sont dans les colonnes.

Dans ce qui suit, nous présentons les différentes stratégies adoptées pour organiser nos données, pour aboutir ensuite au développement des méthodes multivariées qui ont été utilisées dans ce travail.

2.3.1. Exportation et préparation des données

Les démarches adoptées pour l'exportation et l'organisation des données dépendaient principalement des dimensions des signaux issus des techniques analytiques employées. Il nous paraît important de rappeler ici que les données destinées aux traitements chimiométriques peuvent exister sous deux formats : des données brutes exportées directement de l'instrument d'analyse (empreintes analytiques globales) ou des données provenant d'une information dérivée de l'empreinte initiale telles que les intensités, les surfaces, les concentrations etc. (profil). Le profilage du signal peut avoir des biais du fait que des informations importantes peuvent être perdues. D'autre part, bien que rarement utilisée, l'empreinte analytique globale conserve l'ensemble de l'information (Bosque-Sendra, Cuadros-Rodríguez, Ruiz-Samblás, & de la Mata, 2012). Dans tous les cas, nos données étaient exportées sous la forme d'empreintes analytiques globales, respectant ainsi les objectifs de la thèse.

Dans les cas des techniques chromatographiques (GC-MS et LC-MS), les données peuvent avoir deux formats, selon la méthode d'acquisition en spectrométrie de masse choisie (mode Scan ou mode single ion monitoring : SIM) ainsi que selon la méthode d'exportation adoptée. Dans le cas du mode « SIM », le chromatogramme obtenu aura deux dimensions, représentant les intensités du rapport m/z sélectionné en fonction des temps de rétention. Par contre, dans le mode « Scan », pour chaque temps de rétention, un spectre de masse (selon la gamme de m/z sélectionnée) sera obtenu. Dans ce cas, deux possibilités d'exportation se présentent : exporter le TIC (deux dimensions), ou bien la globalité des spectres de masse à chaque temps de rétention (trois dimensions).

Dans notre travail, l'acquisition de tous les chromatogrammes était effectuée en mode « Scan ». Selon le cas, les deux modes d'exportation ont été utilisés : l'exportation du TIC générant un vecteur pour chaque chromatogramme et/ou l'exportation de la globalité des spectres de masse à chaque temps de rétention. Dans ce dernier cas, une matrice de données correspondait à chaque chromatogramme.

Dans le cas de la spectrométrie moyen infrarouge (MIR), les spectres obtenus représentaient les absorbances en fonction des nombres d'ondes (deux dimensions). Ils étaient par suite exportés sous la forme d'un vecteur par spectre MIR.

La fluorescence frontale représente une technique multidimensionnelle. Elle génère un spectre 3D pour chaque échantillon analysé. Ce spectre correspond aux intensités de fluorescence enregistrées sur une gamme de longueurs d'onde d'excitation et d'émission

(trois dimensions). Dans ce cas, les spectres de fluorescence 3D étaient exportés sous le format d'une matrice de données par spectre.

Les tailles des vecteurs ou des matrices (nombre de points) étaient en relation directe avec les résolutions des acquisitions. Dans la majorité des cas, les vecteurs et/ou matrices exportés avaient des tailles homogènes avec des pas de variation identiques entre les points. Dans des situations particulières, telles que le cas de la LC-MS, les données exportées n'étaient pas homogènes, ce qui nous a amené à appliquer un prétraitement spécifique, consistant à uniformiser les pas de variation et permettant d'avoir des données homogènes et consistantes.

Suite à l'exportation, les données étaient donc de la forme de vecteurs ou de matrices, selon les dimensions des signaux. Dans le premier cas, les vecteurs correspondant aux différents échantillons étaient concaténés pour former une matrice. La procédure est récapitulée dans le schéma de la **figure 2-16**.

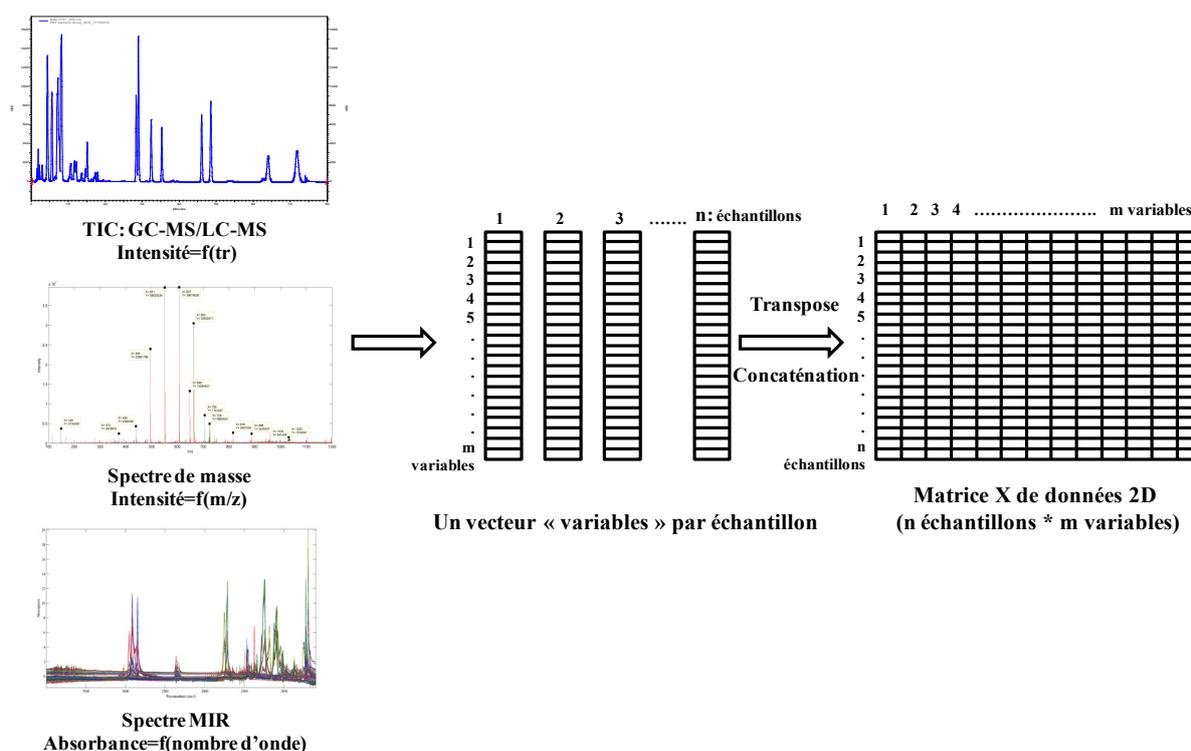


Figure 2-16 : Procédure d'exportation et de préparation des données dans le cas des signaux 2D.

Dans le cas des signaux 3D, les matrices correspondant à chaque échantillon étaient groupées dans un cube de données (*data cube*). La procédure est récapitulée dans la **figure 2-17**. Selon les cas, le cube a été analysé directement ou déplié pour obtenir de nouveau une matrice 2D.

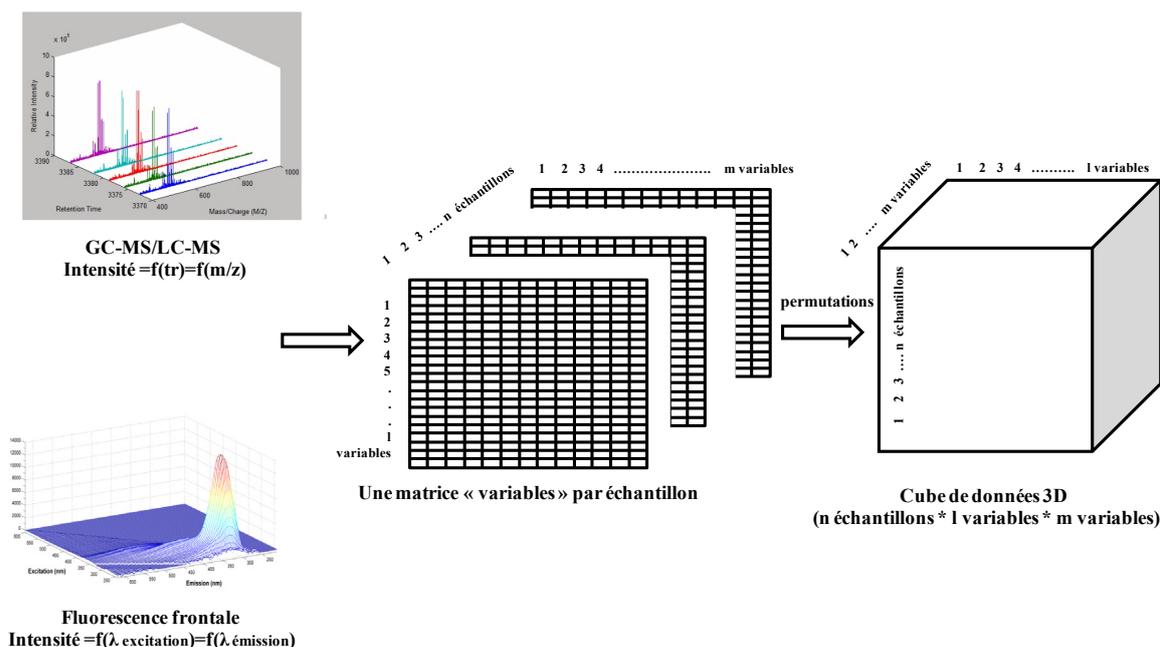


Figure 2-17 : Procédure d'exportation et de préparation des données dans le cas des signaux 3D.

2.3.2. Méthodes d'analyse multivariée

Dans le cadre de notre travail, nous avons eu recours à trois méthodes d'analyse multivariée : l'analyse en composantes principales (*principal components analysis* : PCA), l'analyse multi-tableaux (*common components and specific weight analysis* : CCSWA) et l'analyse en composantes indépendantes (*independent components analysis* : ICA). Toutefois, la grande majorité des traitements chimiométriques était effectuée à l'aide de l'ICA en vue de tester l'applicabilité de cette méthode, relativement récente, dans le domaine de la sécurité des p-FCMs au contact des denrées alimentaires. Dans ce qui suit, nous allons rappeler brièvement les bases théoriques de la PCA et de l'analyse multi-tableaux (CCSWA) pour développer ensuite l'ICA. Tous les traitements chimiométriques ont été effectués en utilisant Matlab R2011b (MathWorks, Natick, USA).

2.3.2.1. Analyse en composantes principales (*principal components analysis* : PCA)

L'optique générale de la PCA consiste à considérer les échantillons comme étant des points situés dans un espace multidimensionnel défini par les variables d'origines, en fonction de leurs valeurs pour ces variables. La PCA vise à trouver les directions des plus grandes dispersions des échantillons dans cet espace multidimensionnel. Cette méthode se base sur l'hypothèse que les directions des plus grandes dispersions sont celles qui renferment de l'information significative (Rutledge & Jouan-Rimbaud Bouveresse, 2013).

Mathématiquement parlant, la PCA calcule un ensemble de nouveaux axes orthogonaux, appelés composantes principales (PCs), qui sont des combinaisons linéaires des variables d'origine, ne correspondant pas forcément à des axes orthogonaux. Les PCs sont non-corrélées entre elles car chaque PC est calculée de façon qu'elle soit orthogonale à la PC antérieure, pour éviter de renfermer la même information, et pouvoir contenir le maximum de variabilité restante dans l'ensemble des données (Shin, Craft, Pegg, Phillips, & Eitenmiller, 2010).

Considérons la matrice \mathbf{X} ($\mathbf{n} \times \mathbf{m}$) comme étant la matrice des données originales (revoir **figure 2-16**). La PCA permet de décomposer la matrice \mathbf{X} selon l'équation (2) :

$$\mathbf{X} = \mathbf{T} \cdot \mathbf{P}^T \quad (2)$$

La matrice \mathbf{T} ($\mathbf{n} \times \mathbf{k}$) est appelée « matrice des coordonnées factorielles » ou « *scores* » des individus sur les axes des PCs, et la matrice \mathbf{P}^T ($\mathbf{k} \times \mathbf{m}$) « matrice des contributions factorielles » ou « *loadings* », permettant de visualiser les variables d'origine responsables de la dispersion des individus sur cette PCs, trouvée dans les scores ; « \mathbf{k} » représente le nombre de PCs choisi pour l'étude (Cordella et al., 2012; Cordella, 2012).

Il est à noter que les PCs ne représentent pas forcément des phénomènes physico-chimiques réels, responsables des valeurs observées dans la matrice initiale, mais plutôt des directions orthogonales des plus grandes dispersions des individus. Dans la majorité des cas, les PCs sont en fait des combinaisons de signaux purs et de plus, les mêmes phénomènes peuvent contribuer à plusieurs PCs. C'est pour cette raison que les PCs ne décrivent que rarement des signaux physico-chimiquement interprétables directement (Rutledge & Jouan-Rimbaud Bouveresse, 2013).

Dans le cadre de nos travaux, les lignes des matrices étaient normalisées en utilisant la méthode SNV (Standard Normal Variate) selon la transformation de l'équation (3), afin de réduire les variabilités globales incontrôlées sur les intensités et ainsi mieux ressortir les différences intéressantes entre les échantillons.

$$x_{snv,i} = \frac{x_i - \bar{x}}{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}{m-1}}} \quad (3)$$

x_i : valeur de la variable i du vecteur ligne x ; m : nombre de variables ; \bar{x} : moyenne des valeurs par ligne ; $x_{snv,i}$: valeur normalisée de la variable i .

2.3.2.2. Analyse multi-tableaux (*common components and specific weight analysis : CCSWA*)

La CCSWA est une méthode d'analyse multivariée simultanée de p tableaux de données ou matrices X , provenant de l'analyse de n échantillons. Les tableaux doivent avoir le même nombre de lignes, n , correspondant aux mêmes échantillons mais peuvent avoir différents nombres de colonnes (variables). Cette méthode se présente comme un outil très puissant pour l'analyse des données de types différents correspondant à un même ensemble d'échantillons, caractérisés par différentes techniques d'analyses physico-chimiques (FTIR, RMN, GC-MS...), sensorielles etc. (Mazerolles et al., 2006), ainsi que des données 3D comme celles présentées dans la **figure 2-17**.

La méthode CCSWA permet d'explorer simultanément les différents tableaux en cherchant à trouver des directions de dispersion des individus communes à l'ensemble des tableaux (les composantes ou dimensions communes : CCs ou CDs), à partir de l'espace défini par ces tableaux. En outre, elle permet d'estimer les contributions de chacun de ces tableaux (les saliences) dans la définition de ces CCs (Jouan-Rimbaud Bouveresse, Pinto, Schmidtke, Locquet, & Rutledge, 2011). Pour une dimension commune donnée, les différences entre les saliences reflètent le fait que la dispersion correspondante est présente dans certains tableaux et pas dans d'autres. L'implémentation particulière de la méthode CCSWA, appelée « ComDim », a été employée dans ce travail. Elle a été développée et codée dans Matlab par D. Bertrand dans le *toolbox SAISIR* (Bertrand & Cordella, 2011). L'algorithme itératif ComDim, dans le cas de p tableaux = 2 est décrit dans la **figure 2-18**.

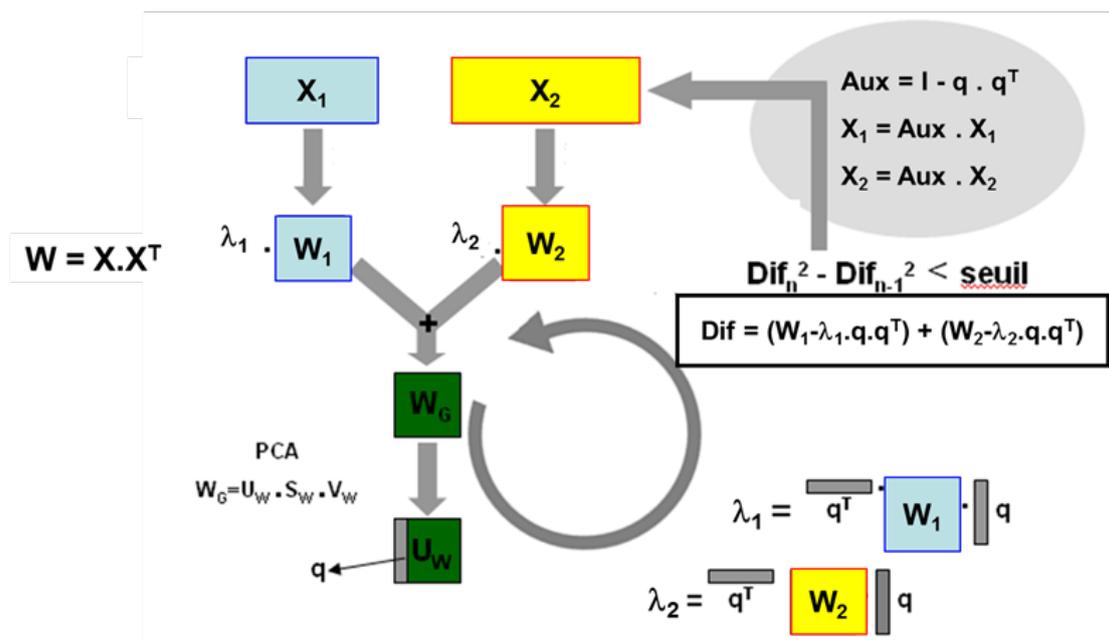


Figure 2-18 : Schéma explicatif de la méthode CCSWA selon l'implémentation ComDim, adaptée de (Pinto, 2009).

La première étape consiste à centrer et normaliser les matrices \mathbf{X}_1 et \mathbf{X}_2 . Ensuite, pour chacune d'elles, la matrice $\mathbf{W} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{X}^T$ est calculée. Elle sera de dimensions $\mathbf{n} \times \mathbf{n}$. A cette étape, on rentre dans un cycle de calcul itératif. Les matrices sont multipliées par un poids λ (pour la première itération λ_{W_1} et $\lambda_{W_2} = 1$). Les matrices résultantes sont additionnées pour obtenir la matrice \mathbf{W}_G . Une PCA est ensuite appliquée sur la matrice \mathbf{W}_G afin de calculer une approximation de la première dimension commune (CC1). Cette dimension commune est donnée par les coordonnées factorielles \mathbf{U}_W , des échantillons sur la première composante principale de \mathbf{W}_G , c'est-à-dire le vecteur \mathbf{q} ($\mathbf{n} \times 1$). On recalcule ensuite les poids λ_{W_1} et λ_{W_2} en pré- et post- multipliant chaque matrice \mathbf{W} par le même vecteur. On recalcule les matrices \mathbf{W}_1 et \mathbf{W}_2 avec les nouvelles valeurs de λ et puis une nouvelle matrice \mathbf{W}_G . Le processus est réitéré jusqu'à ce que les valeurs de \mathbf{q} se stabilisent. Pour savoir si le calcul est fini ou non (convergence), on calcule une quantité « $\text{Dif}_n^2 - \text{Dif}_{n-1}^2$ » pour chaque itération et on la compare à un seuil, défini préalablement. On recommence ensuite depuis le début pour la CC suivante, à partir d'une matrice identité \mathbf{I} ($\mathbf{n} \times \mathbf{n}$), le vecteur \mathbf{q} , et les « anciennes » matrices \mathbf{X}_1 et \mathbf{X}_2 , jusqu'au nombre de composantes communes souhaité (Pinto, 2009).

2.3.2.3. Analyse en composantes indépendantes (*independent components analysis* : ICA)

L'analyse en composantes indépendantes (ICA) est une technique qui découle des méthodes de séparation en aveugle de sources (*blind source separation* : BSS) (De Lathauwer, De Moor, & Vandewalle, 2000; Stone, 2002). Son objectif est d'estimer nF signaux « sources », supposés indépendants, en utilisant n signaux « observés » ($n \geq nF$) considérés comme étant des mélanges de ces signaux « sources ». Contrairement à la PCA, l'hypothèse de base de l'ICA consiste à considérer chaque ligne de la matrice \mathbf{X} ($\mathbf{n} \times \mathbf{m}$) (revoir **figure 2-16**), comme étant une combinaison linéaire de signaux « sources » ou signaux « purs » ; les coefficients de pondération, ou « proportions », étant proportionnels à la contribution des signaux purs aux mélanges correspondants. L'objectif de l'ICA est donc, comme dit précédemment, d'estimer ces signaux « purs » ainsi que leurs proportions.

Considérons les cas d'une matrice \mathbf{X} constituée de $n = 3$ signaux « mélanges » x_1 , x_2 et x_3 , de deux signaux purs s_1 et s_2 . Les combinaisons linéaires peuvent s'écrire :

$$x_1 = a_{11} \cdot s_1 + a_{12} \cdot s_2 \quad (4-a)$$

$$x_2 = a_{21} \cdot s_1 + a_{22} \cdot s_2 \quad (4-b)$$

$$x_3 = a_{31} \cdot s_1 + a_{32} \cdot s_2 \quad (4-c)$$

En notation matricielle, nous obtiendrons la forme suivante :

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S} \quad (5-a)$$

$$\text{Où } \mathbf{A} = \begin{bmatrix} \mathbf{a}_{11} & \mathbf{a}_{12} \\ \mathbf{a}_{21} & \mathbf{a}_{22} \\ \mathbf{a}_{31} & \mathbf{a}_{32} \end{bmatrix} \quad (5-b)$$

représente la matrice des proportions ou des coefficients de pondération (*mixing matrix*)

$$\text{et } \mathbf{S} = \begin{bmatrix} \mathbf{s}_1 \\ \mathbf{s}_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \mathbf{s}_{11} & \mathbf{s}_{12} & \dots & \mathbf{s}_{1m} \\ \mathbf{s}_{21} & \mathbf{s}_{22} & \dots & \mathbf{s}_{2m} \end{bmatrix} \quad (5-c)$$

représente la matrice des signaux purs, appelés les composantes indépendantes (ICs).

L'objectif principal de l'ICA est d'estimer ces ICs, qui représentent les lignes de la matrice \mathbf{S} , en ne disposant que de la matrice \mathbf{X} ; étant donné que les matrices \mathbf{S} et \mathbf{A} sont inconnues.

Plusieurs hypothèses sont à prendre en compte dans cette tentative :

- Les signaux « sources » ou « purs » sont indépendants, étant donné que la variation de l'un ne devrait pas, en toute logique, influencer celle de l'autre. Il est à noter, à ce niveau, que le terme « pur » ne signifie pas strictement un seul composé mais plutôt un seul phénomène physico-chimique.
- Ces signaux sources, étant non-aléatoires, devraient donner des histogrammes non-gaussiens.
- Par contre, selon le « théorème central limite », qui énonce que toute somme de variables aléatoires indépendantes tend vers une distribution gaussienne, les signaux observés (matrice \mathbf{X}), étant donné qu'ils sont des combinaisons linéaires de signaux purs, doivent tendre vers une distribution plus gaussienne. L'indépendance des signaux « purs », peut être estimée au moyen de leur non-gaussianités.

D'après ce qui a été présenté ci-dessus, nous pouvons résumer la démarche de l'ICA par ce qui suit : l'ICA cherchera à extraire les signaux « purs » en estimant une transformation linéaire visant à maximiser l'indépendance entre les signaux extraits, tout en maximisant leur caractère non-gaussien. Selon le critère utilisé pour définir le caractère non-gaussien et maximiser l'indépendance, plusieurs algorithmes peuvent être employés tels que FastICA (Hyvärinen & Oja, 1997) et InfoMax (Bell & Sejnowski, 1995). Dans le cadre de notre travail, l'algorithme « *Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices (JADE)* » (Rutledge & Jouan-Rimbaud Bouveresse, 2013) a été utilisé. Afin de pouvoir estimer les ICs, l'idée de base de tous ces algorithmes est de calculer une matrice \mathbf{W} qui se rapproche de

l'inverse de la matrice des proportions \mathbf{A}^{-1} . Ainsi, les signaux purs (lignes de \mathbf{S}) pourront être estimés par l'équation suivante :

$$\mathbf{S} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{X} \quad (6)$$

Ensuite, la matrice des proportions \mathbf{A} pourra être estimée par l'équation suivante :

$$\mathbf{A} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{S}^T \cdot (\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^T)^{-1} \quad (7)$$

En comparaison avec les autres algorithmes, qui sont souvent sur l'optimisation itérative, JADE, étant basé sur la diagonalisation de matrices, produit des résultats systématiquement reproductibles (Rutledge & Jouan-Rimbaud Bouveresse, 2013).

- Choix du nombre de composantes indépendantes (ICs)

Dans le cas de l'ICA, les ICs extraites à l'aide d'un modèle à \mathbf{r} -ICs ne seront pas strictement équivalentes aux ICs obtenues avec un modèle à \mathbf{q} -ICs (avec $\mathbf{q} > \mathbf{r}$). Le fait de calculer très peu d'ICs aurait pour conséquence l'obtention de signaux non-purs. Contrairement, extraire un grand nombre d'ICs pourrait induire une décomposition poussée des signaux. En outre, les ICs ne peuvent pas être classées en ordre d'importance. L'IC10 pourrait être aussi informative que l'IC1. Pour toutes ces raisons, il a fallu développer des méthodes afin d'optimiser le nombre de ICs à imposer pour la construction du modèle.

Dans le cadre de nos travaux, « ICA_by_blocks » a été principalement employée ainsi que sa variante « Random_ICA ». Une deuxième méthode innovante « ICA_corr_y » nous a permis de déterminer le nombre optimal d'ICs, en examinant les corrélations entre soit les signaux sources extraits et les signaux théoriques, soit entre les proportions calculées et les concentrations connues.

- ICA_by_blocks (Jouan-Rimbaud Bouveresse, Moya-González, Ammari, & Rutledge, 2012)

Cette méthode consiste à diviser la matrice \mathbf{X} en un nombre \mathbf{B} de blocs, similaires en tailles. La construction des blocs doit s'effectuer avec soins afin que tous les blocs soient, individuellement, représentatifs de la matrice \mathbf{X} . Ensuite, plusieurs modèles ICA sont calculés, pour chacun de ces blocs, avec un nombre croissant \mathbf{nF} d'ICs, allant jusqu'à un nombre maximal \mathbf{F}_{\max} , devant excéder le nombre optimal d'ICs prévu. Les ICs renfermant de l'information significative (correspondant à des « vrais » signaux purs) devraient être présentes dans chacun des blocs. Ces ICs seront fortement corrélées entre elles. Par contre, les ICs contenant du bruit auront de faibles corrélations avec les ICs extraites des autres blocs. Un schéma explicatif de la méthode est présenté dans la **figure 2-19**.

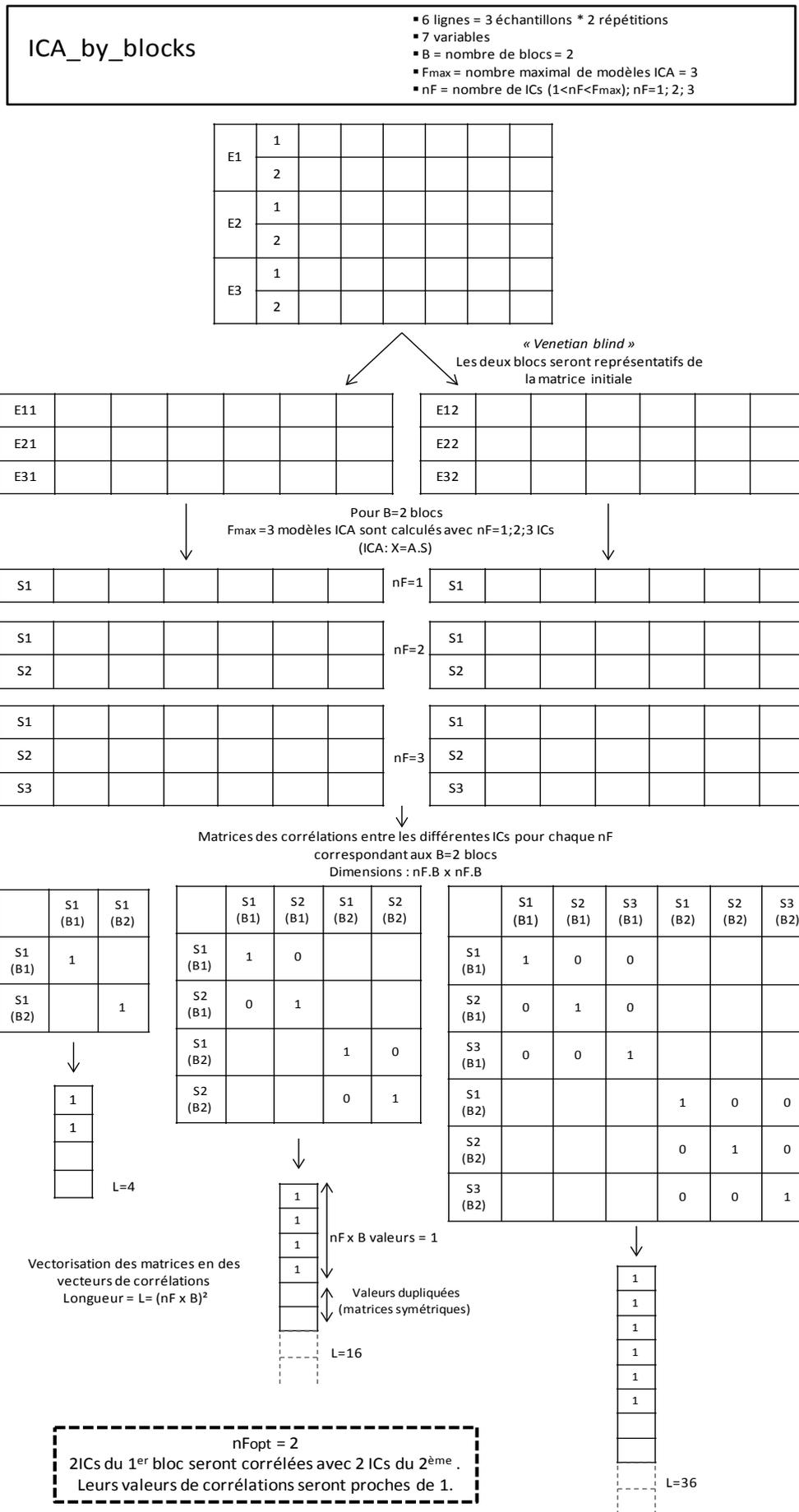


Figure 2-19 : Schéma explicatif de la méthode ICA_by_blocks.

Une partie des vecteurs de corrélation est ensuite représentée graphiquement (en supprimant les valeurs « 1 » des diagonales, la deuxième valeur de chaque duplication et les corrélations qui sont par définition non-significatives), permettant ainsi de visualiser les corrélations des ICs extraites des différents blocs et déterminer ainsi le nombre optimal d'ICs (nF_{opt}).

Considérons l'exemple présenté dans la **figure 2-20**, effectué sur des données simulées et où $F_{max} = 10$ et $B = 2$. Nous pouvons remarquer que les corrélations pour les 10 modèles ICA calculés restent supérieures à 0,9 jusqu'à $nF=5$. Elles chutent ensuite à des valeurs très faibles. Par conséquent, et dans un cas pareil, nF_{opt} sera égale à 5.

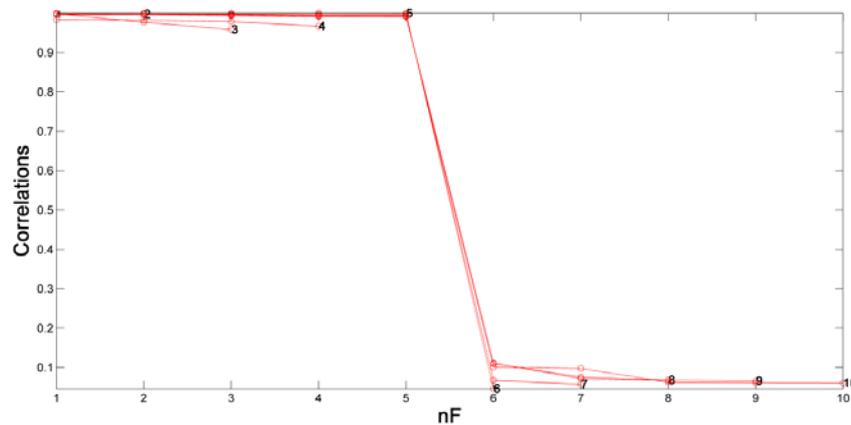


Figure 2-20 : Représentation des vecteurs de corrélations pour $B=2$, $F_{max}=10$ et $nF_{opt}=5$.

Pour simplifier la représentation, les dernières valeurs de chaque vecteur de corrélation, qui constitueront les plus faibles valeurs « lowest correlations » (du fait que les corrélations sont classées en ordre décroissant) seront suffisamment indicatives pour décrire les corrélations entre les différentes ICs (**figure 2-21**), permettant ainsi de choisir $nF_{opt} = 5$.

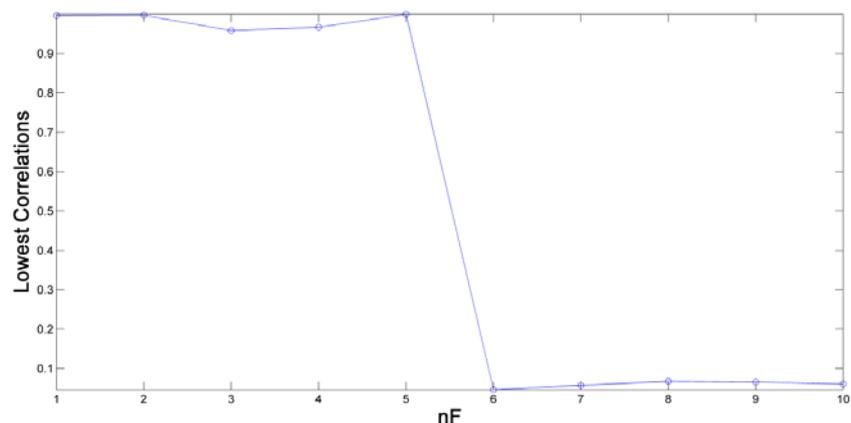


Figure 2-21 : Les « lowest correlations » pour $B=2$, $F_{max}=10$ et $nF_{opt}=5$.

Il a été déjà signalé précédemment que les ICs ne seraient pas extraites dans le même ordre pour les différents blocs. En conséquence, un signal particulier pourrait être extrait d'un bloc et pas de l'autre. Dans ce cas, nous pourrions assister à une diminution des corrélations.

Toutefois, en augmentant nF , ce signal pourrait être extrait du deuxième bloc et par suite, les corrélations ré-augmentent. Dans ce cas, le nF_{opt} serait la dernière plus grande valeur de corrélation permettant de décrire d'une façon plus complète les données initiales.

- Random_ICA

Cette méthode de détermination du nombre optimal d'ICs peut être considérée comme une généralisation de la méthode ICA_by_blocks. En effet, dans Random_ICA, la procédure ICA_by_blocks (**figure 2-19**) est répétée plusieurs fois (le nombre de répétitions est préalablement défini), en adoptant la méthode « Random » (au hasard) pour la répartition des individus entre les B blocs. Cette procédure permet ainsi d'élargir le nombre de possibilités de construction des divers jeux de blocs et produira une vision plus large concernant le choix du nombre optimal d'ICs.

Considérons le cas où nous avons sélectionné de répéter la procédure $nRep$ fois, en divisant notre matrice X en B blocs. Nous aurons, $nRep \cdot B$ blocs, aléatoirement construits, sur lesquels nous effectuerons une ICA_by_blocks avec F_{max} ICs à chaque fois. Nous aurons ainsi $nRep \cdot B \cdot F_{max}$ modèles ICA qui nous serviront pour sélectionner nF_{opt} au lieu de $B \cdot F_{max}$ modèles dans le cas d'une ICA_by_blocks classique.

Considérons le même exemple des données simulées (**figures 2-20 et 2-21**) et où nous avons choisi de répéter la procédure $nRep=50$, toujours pour $F_{max}=10$ et $B=2$. Les figures obtenues seront de la même forme que la **figure 2-21**. Toutefois, pour chaque nF , nous aurons 50 points, représentatifs des 50 « lowest correlations » obtenues suite aux traitements des 50 différents couples de blocs (**figure 2-22**).

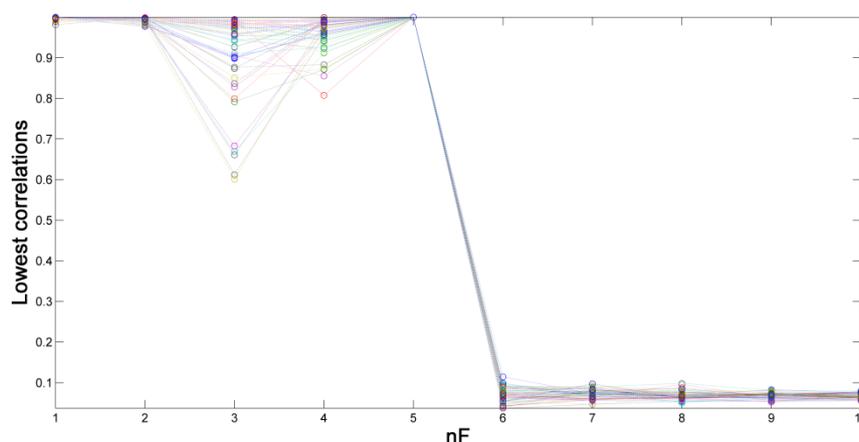


Figure 2-22 : Les « lowest correlations » pour $B=2$, $F_{max}=10$, $nRep=50$ et $nF_{opt}=5$.

Une deuxième représentation des résultats peut être adoptée dans le cas de Random_ICA. Elle consiste à représenter un « box » pour chaque nF . La médiane figure au centre de chaque

« box », avec les barres d'erreurs relatives à la distribution considérée. Les corrélations aberrantes figurent à l'extérieur des « box » (**figure 2-23**).

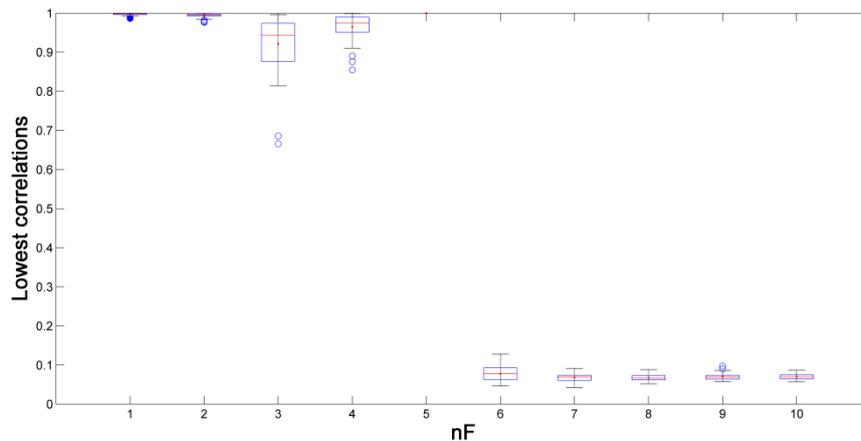


Figure 2-23 : Représentation « Boxplot » des « lowest correlations » pour $B=2$, $F_{\max}=10$, $nRep=50$ et $nF_{opt}=5$.

- ICA_corr_y

L'ICA_corr_y (corr de corrélation), est une méthode qui permet de déterminer le nombre optimal d'ICs en se basant sur les corrélations entre les proportions (matrice A ; équation 5-b) et les concentrations réelles (vecteur y_c) des constituants des signaux « mélanges » ou bien entre les signaux sources extraits (matrice S ; équation 5-c) et les signaux sources réels (vecteur y_s). Elle est généralement employée dans les situations où l'on cherche à déterminer le nombre optimal d'ICs, tout en respectant une évolution quantitative des signaux.

Considérons le cas où l'on cherche à déterminer le nombre optimal d'ICs (nF_{opt}) en se basant sur les corrélations avec les concentrations (schéma de la **figure 2-24**). La démarche consistera à calculer plusieurs modèles ICA, avec un nombre d'ICs allant de nF à F_{\max} . Ensuite, pour chacun de ces modèles, des corrélations seront établies entre les matrices des proportions A et le vecteur y_c en calculant les R^2 . Dans les figures obtenues, les coefficients de corrélation R^2 seront représentés en fonction de nF . Le modèle assurant la plus grande corrélation sera le modèle optimal.

- Multi_ICA_corr

Une généralisation de la méthode ICA_corr_y a été aussi mise au point : « Multi_ICA_corr ». Dans ce cas, la méthode ICA_corr_y est appliquée à plusieurs répétitions en supprimant à chaque fois l'un des échantillons. Cette procédure permettra de détecter les échantillons aberrants ou bien les répétitions aberrantes et permettra d'éviter qu'ils faussent la détermination du nombre optimal d'ICs, et aussi, éventuellement, de les supprimer de la matrice.

ICA_Corr_y

- Matrice X = 6 lignes * 6 colonnes
- Vecteur Y = concentrations réelles (1*6) ou signal réel (6*1)
- F_{max} = nombre maximal de modèles ICA = 3
- nF = nombre de ICs (1 < nF < F_{max}); nF=1; 2; 3

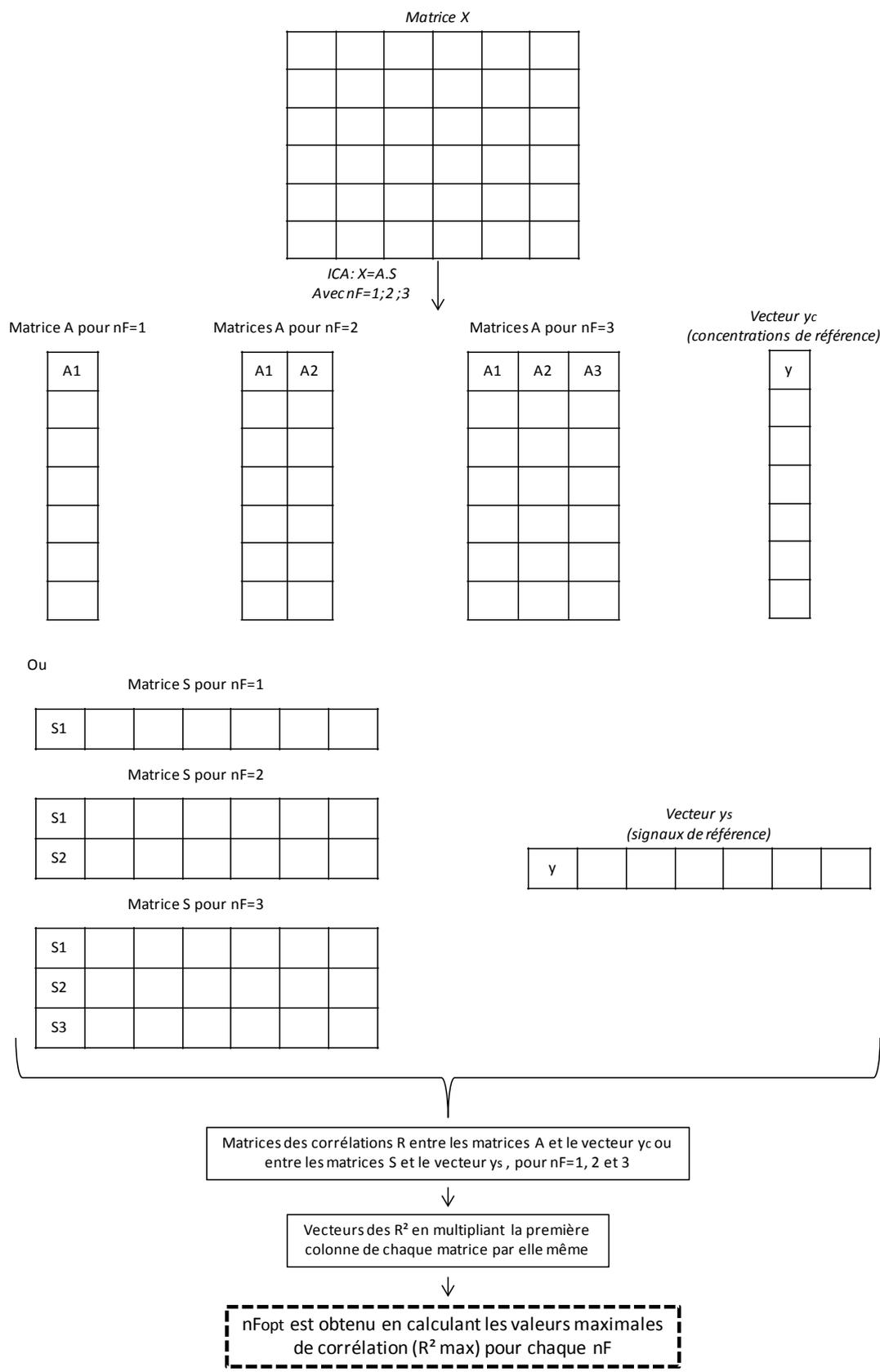


Figure 2-24 : Schéma explicatif de la méthode ICA_corr_y

CHAPITRE 3 : RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre est subdivisé en deux parties principales, en respectant les démarches adoptées au cours de ce travail (revoir paragraphe 5.3 du **chapitre 1**). La première partie regroupe les résultats des développements méthodologiques portant sur l'analyse des p-FCMs, tandis que dans la deuxième partie nous présentons les approches développées pour l'évaluation des interactions p-FCMs / huiles végétales. Il est à noter que les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet de six publications; quatre sont attachées à ce manuscrit dans la partie « Annexes » et les deux restantes sont en cours de préparation.

Les méthodologies développées se basaient sur le traitement des empreintes analytiques globales (chromatographiques ou spectroscopiques) avec les techniques d'analyse multivariée appropriées, surtout l'ICA. Les méthodologies devaient impérativement répondre au critère de simplicité fixé dans nos objectifs.

1. ANALYSE DU P-FCM

Dans cette partie du travail, les méthodes mises au point visaient principalement l'analyse du matériau plastique. L'objectif principal consistait à identifier les IAS et les NIAS dans les p-FCMs. Des méthodes plus spécifiques ont permis la quantification d'une famille de IAS, les plastifiants, dans des films en PLA. Dans ce qui suit, les approches présentées seront classées selon différents critères : analyse directe ou après extraction du p-FCM et dans le cas où l'extraction a été adoptée, analyse des composés volatils, semi-volatils ou non-volatils.

1.1. Méthodologies analytiques basées sur l'extraction du p-FCMs

Cette section regroupera les résultats concernant la mise au point de trois méthodologies différentes, qui avaient pour objectifs d'identifier les IAS et les NIAS, selon leurs volatilités. Dans un premier temps, les composés volatils et semi-volatils étaient visés. Dans ce cas, les travaux ont été effectués sur le PET. Ce matériau est très peu additivé ; cependant, la principale catégorie de ses migrants potentiels est constituée par des NIAS volatiles, issues de la dégradation thermomécanique du polymère et de ses additifs, les contaminants, les impuretés volatils etc. Les approches développées ont été appliquées dans l'objectif de caractériser le procédé de fabrication des bouteilles en PET et cela en analysant des granulés, des préformes et des bouteilles appartenant aux mêmes filières de résines.

Dans un second temps, la mise au point de la méthodologie visant à identifier les composés non-volatils a été effectuée sur le PE (PEHD et PEBD). Ce matériau a été sélectionné en se basant sur le fait qu'il soit parmi les matériaux les plus additivés, nous permettant ainsi d'utiliser toutes les connaissances acquises sur sa formulation pour valider les résultats obtenus avec nos approches innovantes.

1.1.1. Identification des IAS et NIAS volatiles dans le PET par HS-SPME/GC-MS couplée à la PCA, l'ICA et la CCSWA

Une méthodologie basée sur l'extraction HS-SPME couplée à la GC-MS, a été sélectionnée pour l'identification des IAS et NIAS volatiles dans le PET. Trois types de PET ont été analysés : des granulés (G), des préformes (P) et des bouteilles (B), afin de suivre l'évolution des composés volatils au cours du procédé de fabrication des bouteilles. Deux filières de résines étaient concernées (revoir **tableau 2-1**) : JADE et RAMAPET. Dans ce qui suit, nous les noterons « J » et « R », respectivement. Au total, notre échantillonnage regroupait les PET suivants : granulés J, préformes J, bouteilles J et granulés R, préformes R, bouteilles R.

1.1.1.1. Optimisation de l'extraction des composés volatils du PET par HS-SPME

L'optimisation de l'extraction HS-SPME a été effectuée en appliquant la méthodologie des surfaces de réponses sur du cryo-broyat de granulés J. Les principaux paramètres pouvant affectés l'extraction ont été considérés, afin de maximiser le nombre de composés volatils extraits, concrétisé par le nombre de pics chromatographiques détectés. Un plan composite à faces centrées a été employé, étant donné qu'il est l'un des plans les plus efficaces tout en nécessitant un nombre relativement faible d'expériences. Six répétitions ont été effectuées au centre du domaine afin d'estimer l'erreur expérimentale et d'améliorer l'ajustement du modèle (Bezerra et al., 2008). Une sélection des surfaces de réponses obtenues est représentée dans la **figure 3-1**.

Selon la **figure 3-1(a)**, un maximum est atteint quand la durée d'extraction tend vers ses valeurs maximales et la température vers le milieu de son domaine de variation. Selon la **figure 3-1(b)**, les durées d'incubation les plus longues assurent la détection du plus grand nombre de pics chromatographiques. D'après la **figure 3-1(c)**, nous pouvons déduire que la masse de l'échantillon et la durée de désorption n'ont pas d'effets significatifs sur la réponse étudiée.

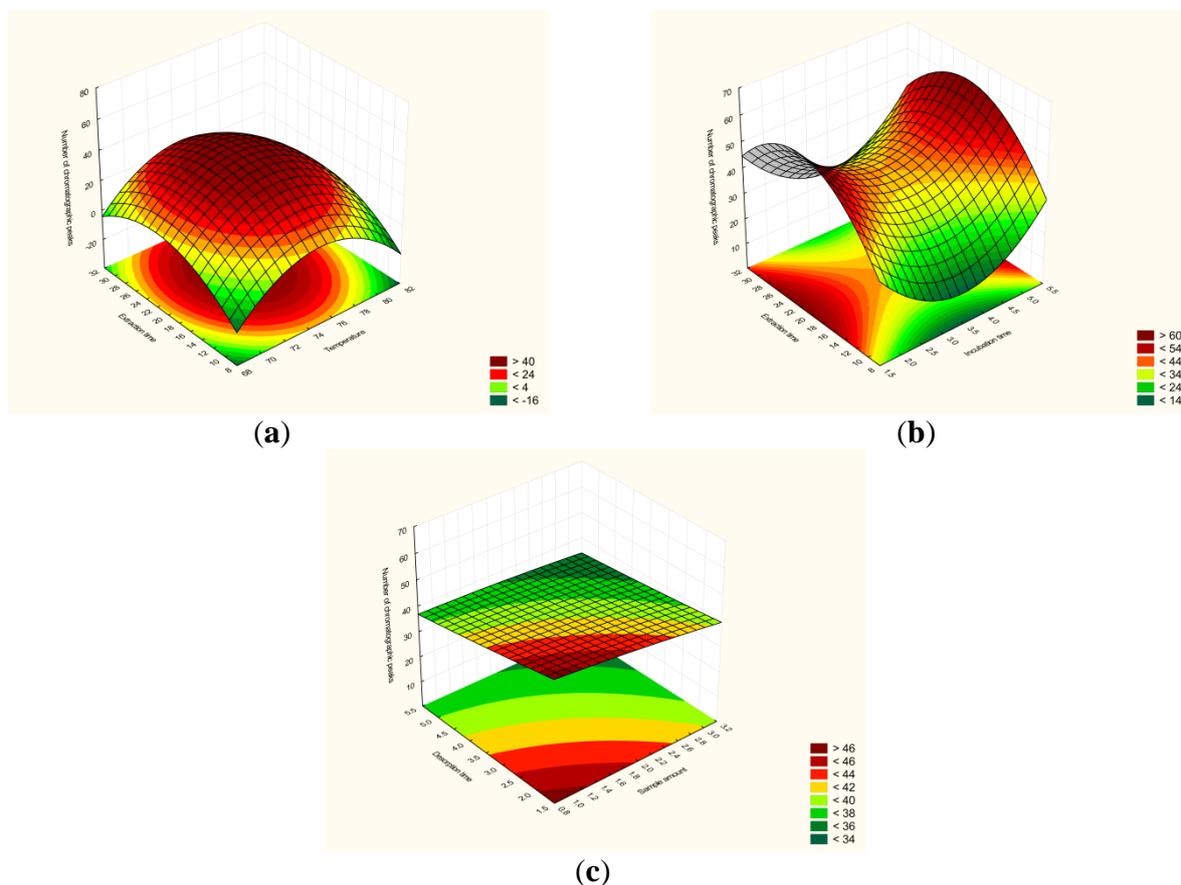


Figure 3-1 : Optimisation de l’extraction des composés volatils du PET par HS-SPME. Surfaces de réponses obtenues pour la réponse : « nombre de pics chromatographiques », pour les facteurs : (a) température et durée d’extraction; (b) durées d’incubation et d’extraction; (c) masse d’échantillon et durée de désorption.

En utilisant une fonction de désirabilité unilatérale gauche, ayant pour objectif de maximiser la réponse, nous avons pu estimer les conditions optimales pour l’extraction des composés volatils du PET par HS-SPME. Ces optima sont regroupés dans le **tableau 3-1**.

Tableau 3-1 : Conditions optimales de l’extraction des composés volatils du PET par HS-SPME.

Facteur à optimiser	Optimum
Revêtement organique de la fibre	DVB/CAR/PDMS (50/30 µm)
Masse de l’échantillon	2,9 g
Durée d’incubation	5 min
Durée d’extraction	29 min
Température	77°C
Durée de désorption	4,9 min

Suite à l’obtention des optima, nous avons testé la répétabilité des conditions optimales et cela pour 6 répétitions. Le nombre et la surface des pics chromatographiques ont été considérés comme critères de répétabilité. Les profils obtenus étaient quasi-superposables. Pour chacun des 6 chromatogrammes, les pics ayant les surfaces les plus importantes ont été sélectionnés. Ensuite, la répétabilité a été calculée pour chaque pic. Les valeurs obtenues se

situaient entre 7,82 et 14,81% avec une moyenne de $10,64 \pm 2,8\%$. Cette étape d'optimisation a été effectuée sur des granulés de PET. Des tests ultérieurs nous ont permis de valider l'extrapolation des conditions optimales pour l'analyse des préformes et des bouteilles, d'autant plus que les trois types de PET étaient analysés sous la forme de broyat.

1.1.1.2. Traitement des empreintes HS-SPME/GC-MS du PET par PCA, ICA et CCSWA

Les conditions optimales ont été utilisées pour l'analyse des granulés, préformes et bouteilles en PET, appartenant aux deux filières J et R. Un exemple de trois empreintes (TIC) obtenues pour les granulés, les préformes et les bouteilles, est représenté dans la **figure 3-2**. Pour chaque échantillon, une identification approfondie de la majorité des pics détectés a été effectuée (**annexe 2**). Les méthodes chimiométriques étaient ensuite appliquées afin d'extraire l'information pertinente quant à l'évolution des composés volatils durant le procédé de fabrication d'une bouteille en PET.

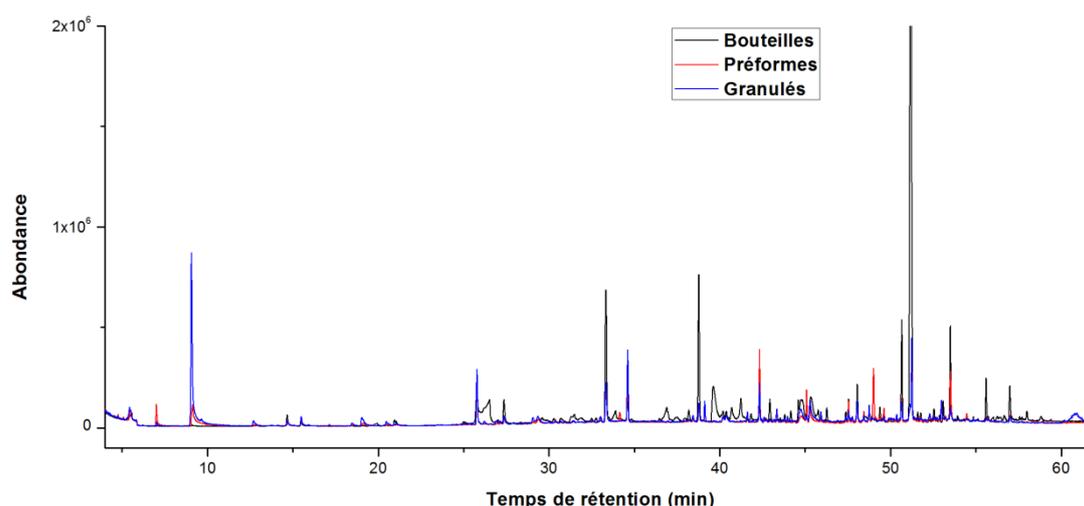


Figure 3-2 : Exemples de chromatogrammes TIC obtenus par l'analyse des broyats de granulés, préformes et bouteilles en PET par HS-SPME/GC-MS.

Trois répétitions ont été effectuées pour chaque échantillon. La matrice de données résultante regroupait ainsi 18 chromatogrammes TIC, correspondant aux trois types d'échantillons (G, P, B), pour les deux filières (J et R) et analysés pour trois répétitions = $3 \times 2 \times 3 = 18$. L'empreinte globale a été considérée pour les traitements chimiométriques, couvrant toute la gamme des temps de rétention, allant de 0 jusqu'à 66 min. Cette empreinte correspondait à 10277 variables. Ainsi, la matrice obtenue avait les dimensions suivantes : 18 lignes \times 10277 colonnes. Cette matrice a été utilisée pour les traitements par les méthodes multivariées bidimensionnelles (PCA et ICA). Dans le cas de l'analyse multi-tableaux (CCSWA), la globalité de l'information a été extraite des chromatogrammes. La base de données consistait

en 255 tableaux, correspondant à 255 chromatogrammes sélectifs d'une m/z donnée (*extracted ion chromatograms* : EIC). Les m/z sélectionnés couvraient la gamme allant de 40 à 294. Cette gamme a été adoptée du fait que le mode d'ionisation par impact électronique produit des faibles rapports m/z et les ions moléculaires sont généralement faibles ou absents. Par conséquent, nous avons estimé que la quasi-globalité de l'information serait présente dans les faibles m/z . Ensuite, les 255 tableaux étaient groupés dans un cube (3D) de données, ayant les dimensions suivantes : 18 lignes \times 10277 colonnes \times 255 m/z .

- Analyse en composantes principales (PCA)

Une PCA avec 6 composantes principales (PCs) a été appliquée sur la matrice des TICs (18 \times 10277). La première et la seconde PC renfermaient une grande part de la variabilité intéressante (72%). Par conséquent, elles étaient sélectionnées pour représenter les résultats de cette analyse multivariée. La **figure 3-3** représente les coordonnées factorielles (*scores*) des 18 chromatogrammes TIC sur PC2 en fonction de leurs coordonnées sur PC1.

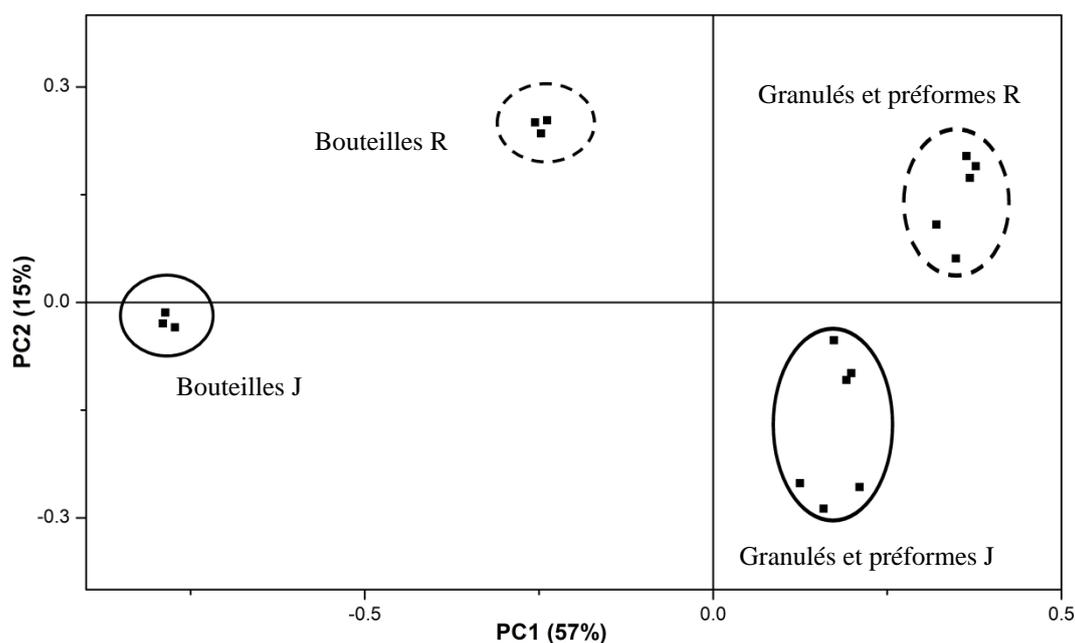


Figure 3-3 : Représentation graphique des coordonnées factorielles (*scores*) des 18 chromatogrammes TIC des échantillons de PET sur PC2 en fonction de leurs coordonnées sur PC1.

D'après la représentation graphique de la **figure 3-3**, quatre groupes d'échantillons PET sont bien discriminés. Deux types de discriminations apparaissent clairement : une discrimination selon PC1 entre les bouteilles d'une part et les granulés, préformes d'une autre part, et une discrimination selon PC2 entre les deux filières de résines R et J. En outre, au sein des groupes granulés-préformes, une certaine discrimination pourrait être décelée. Elle sépare

légèrement les granulés des préformes et cela pour les deux filières R et J. Cependant, cette discrimination paraît faible devant celle observée pour les bouteilles des deux filières, d'autant plus qu'elle se fait selon l'axe PC2 qui n'explique que 15% de la variance de l'ensemble des échantillons.

Par conséquent, nous avons sélectionné la discrimination selon PC1 comme pouvant apporter le plus d'informations quant à la composition du matériau en substances volatiles et leur évolution durant le procédé de fabrication de la bouteille. Pour ce faire, nous avons tracé les contributions factorielles (*loadings*) correspondant à PC1 (**figure 3-4**).

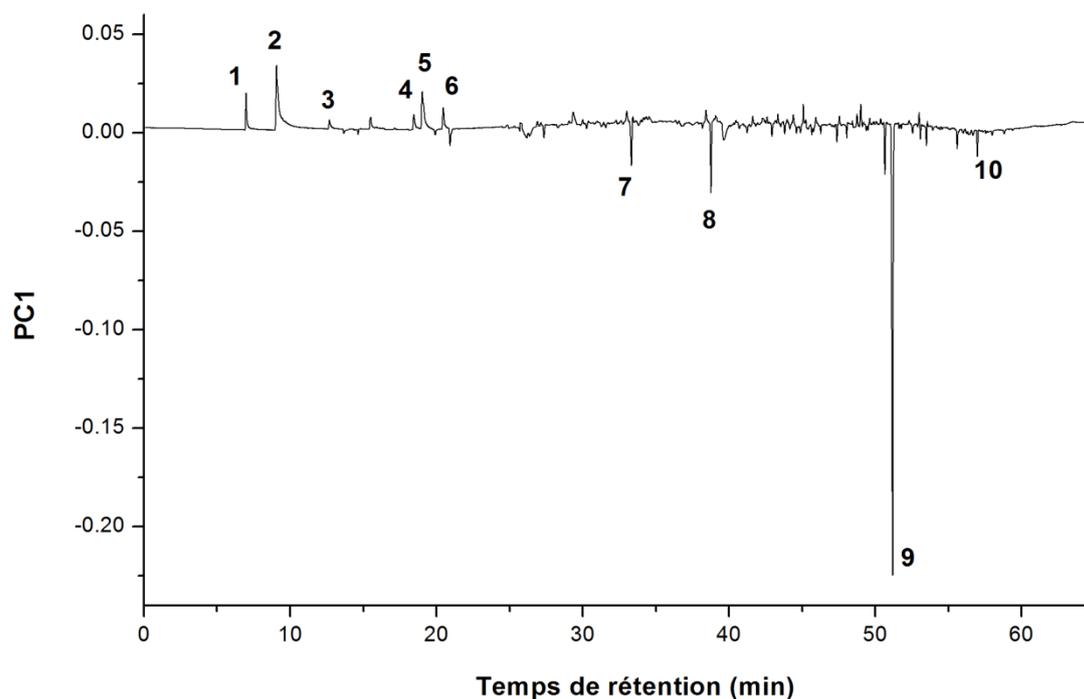


Figure 3-4 : Contributions factorielles (*loadings*) selon PC1 des composés volatils du PET. (1): 2-méthyl-1,3-dioxolane; (2): éthylène glycol; (3): toluène; (4): éthylbenzène; (5 et 6): isomères du xylène; (7): nonanal; (8): décanal; (9): phtalate de diéthyle; (10): phtalate de diisobutyle.

Les *loadings* de PC1 montrent l'existence de deux groupes de signaux, négatifs et positifs. Ces signaux ont été identifiés par comparaisons spectrales et des standards ont aussi été injectés afin de valider les identifications. La catégorie des pics positifs regroupe des substances volatiles, de bas poids moléculaires. En faisant le lien entre les deux **figures 3-3** et **3-4**, nous pouvons constater qu'ils sont présents en plus grandes quantités dans les granulés et les préformes. Cependant, les pics négatifs, qui correspondent à des composés plutôt semi-volatils, sont présents en plus grandes quantités dans les bouteilles. Ces différences sont probablement dues à la perte des composés les plus volatils durant l'étape de soufflage des bouteilles. En outre, l'apparition des composés semi-volatils tels que les aldéhydes linéaires

et les phtalates, avec principalement le phtalate de diéthyle (DEP), a contribué à la discrimination des bouteilles.

La PCA nous a permis de discriminer certains échantillons selon leur composition. Cependant, les *loadings* sont non-spécifiques et constitués d'un mélange de signaux. Par suite, nos attributions et nos interprétations étaient limitées, sans pouvoir préciser les composés ou les familles de composés responsables des discriminations. En outre, la PCA n'a pas permis de discriminer nettement entre les granulés et les préformes pour chacune des filières. Par conséquent, nous avons appliqué l'ICA qui vise à extraire les signaux « purs », nous permettant ainsi d'établir des interprétations et des hypothèses plus spécifiques.

- Analyse en composantes indépendantes (ICA)

La première étape consistait à déterminer le nombre optimal de composantes indépendantes (ICs), qui constitue un critère d'une importance primordiale pour l'ICA. Les **figures 3-5** et **3-6** représentent, respectivement, les corrélations et les « lowest correlations », entre les signaux extraits des deux blocs par ICA_by_blocks. D'après ces figures, nous constatons que les « lowest correlations » diminuent rapidement après l'extraction de deux ICs. Toutefois, en consultant plus précisément la **figure 3-5**, nous remarquons que les corrélations ré-augmentent avec les modèles à 4 et 5 ICs. Les modèles calculés avec un nombre encore plus grand d'ICs ne donnent plus des ICs bien corrélées. Ainsi, le nombre optimal d'ICs a été fixé à 5, assurant l'extraction de 4 ICs ayant des corrélations supérieures à 0,85.

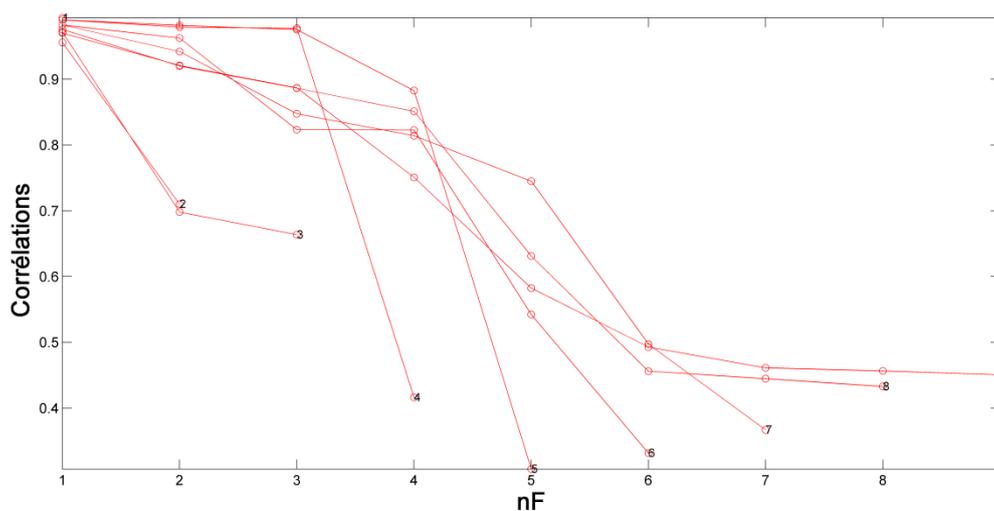


Figure 3-5 : Corrélations entre les signaux extraits des deux blocs par ICA_by_blocks.

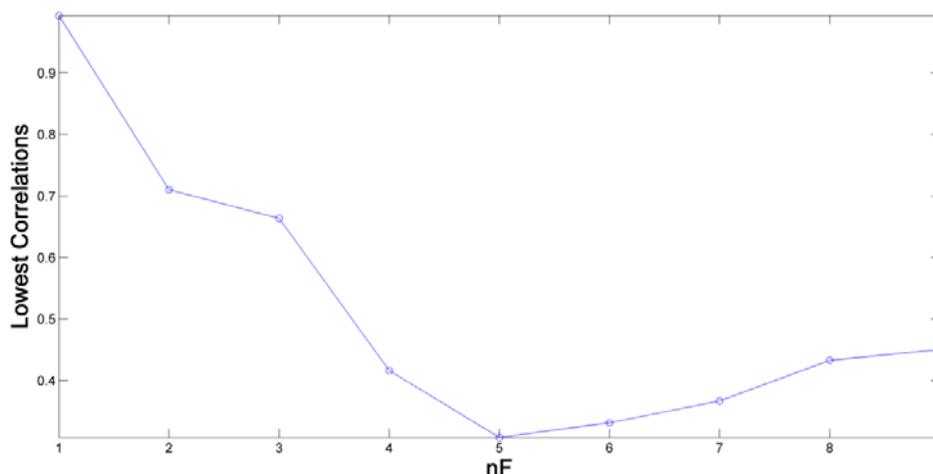


Figure 3-6 : « Lowest correlations » entre les signaux extraits des deux blocs par ICA_by_blocks.

Une ICA a été ensuite appliquée à la matrice des TICs (18×10277). Parmi les 5 ICs extraites, 3 renfermaient des informations pertinentes. Elles sont représentées dans les **figures 3-7, 3-8 et 3-9**. Chacune des figures est divisée en deux compartiments. Dans le premier, les mêmes proportions des 18 TICs sont représentées, mais à chaque fois marquées différemment : 1, 2, 3 (le numéro de la répétition), R et J (les codes des filières PET) et G, P, B (la nature de l'échantillon : granulés, préformes ou bouteilles, respectivement). Dans le deuxième, les signaux extraits par l'ICA figurent en fonction des temps de rétention, couvrant la totalité de l'empreinte. Ces signaux sont directement liés aux composés identifiés dans l'empreinte HS-SPME/GC-MS et sont par la suite interprétables physico-chimiquement.

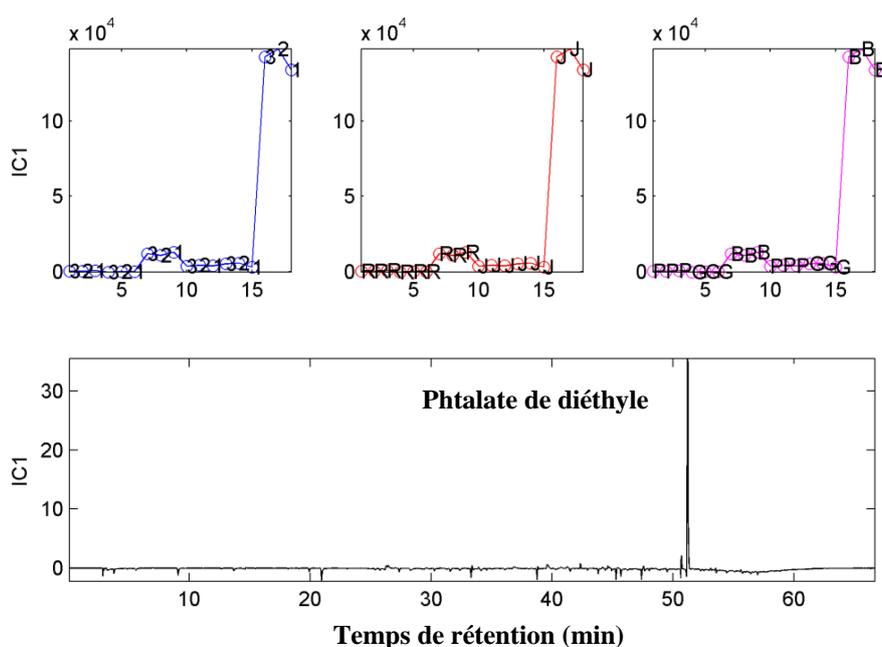


Figure 3-7 : Signal extrait par IC1 et proportions correspondant aux 18 TICs, représentés en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la filière de PET (R et J) et de la nature de l'échantillon (G : granulés, P : préformes, B : bouteilles).

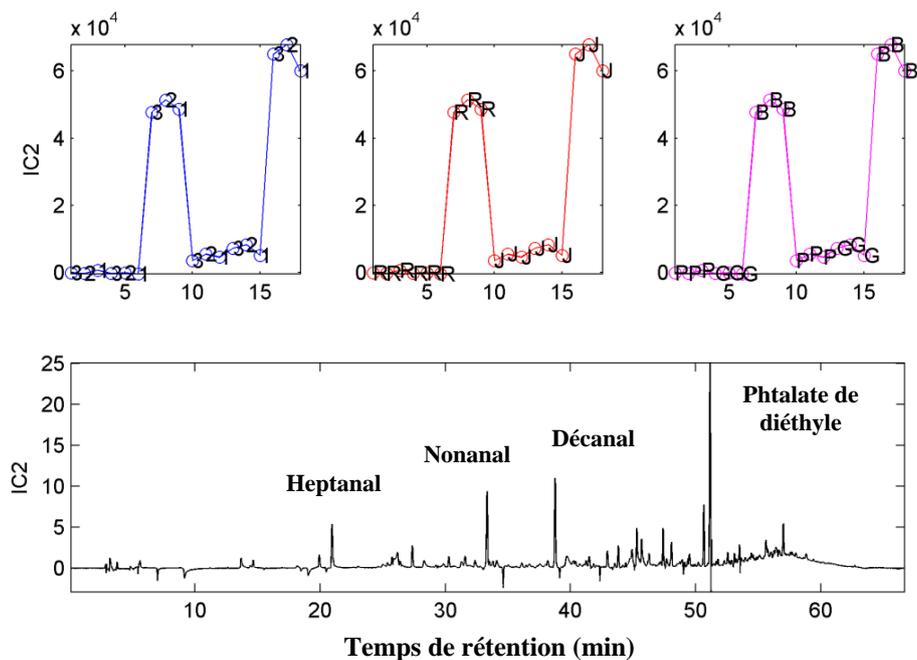


Figure 3-8 : Signal extrait par IC2 et proportions correspondant aux 18 TICs, représentés en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la filière de PET (R et J) et de la nature de l'échantillon (G : granulés, P : préformes, B : bouteilles).

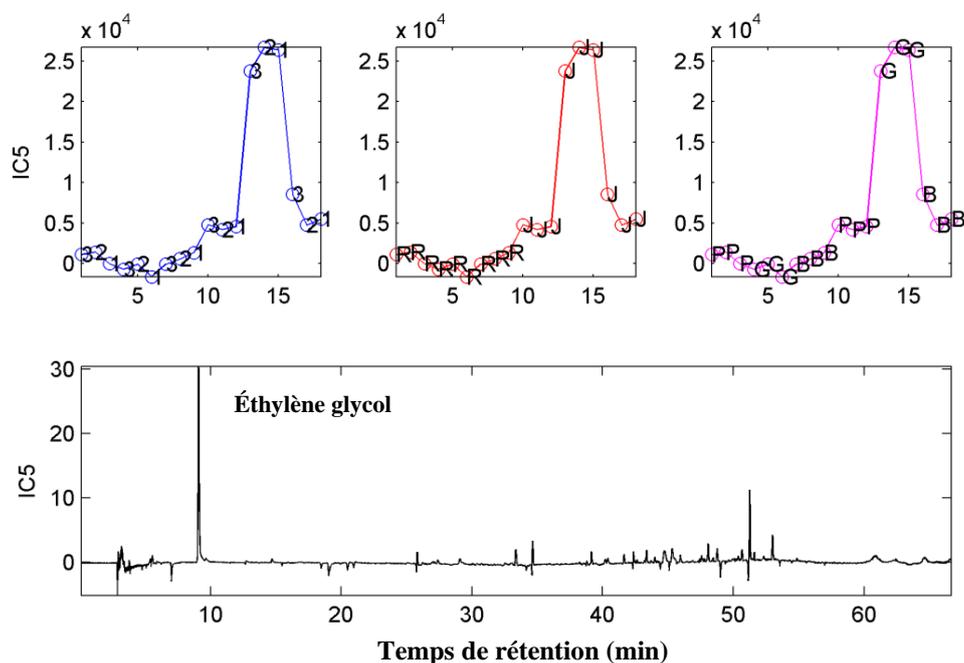


Figure 3-9 : Signal extrait par IC5 et proportions correspondant aux 18 TICs, représentés en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la filière de PET (R et J) et de la nature de l'échantillon (G : granulés, P : préformes, B : bouteilles).

D'après IC1 (**figure 3-7**), nous remarquons que les bouteilles de la filière J sont spécifiquement discriminées parmi les autres échantillons. Le phtalate de diéthyle (DEP), qui existe en quantités plus élevées dans ces bouteilles, est responsable de la discrimination. Les

bouteilles de la filière R sont cependant très peu discriminées par ce composé. À partir d'IC2 (**figure 3-8**), nous pouvons constater que les bouteilles des deux filières R et J sont discriminées par une famille d'aldéhydes linéaires (heptanal, nonanal et décanal). Le pic du DEP apparaît toujours dans le signal extrait. Toutefois, en corrélant avec IC1, nous pouvons déduire que ce sont les aldéhydes qui contribuent majoritairement à cette discrimination, surtout à celle des bouteilles R. IC5 (**figure 3-9**) montre une discrimination des granulés J, due à la présence de l'éthylène glycol (EG) en plus grande quantité dans ces échantillons.

En comparant avec les résultats de la PCA, nous remarquons qu'à l'aide de l'ICA, nous avons pu atteindre une plus grande spécificité dans les discriminations ainsi que dans les attributions (molécules responsables de la discrimination). En outre, l'ICA nous a permis de souligner de nouvelles discriminations plus spécifiques telles que celles des granulés J.

- Analyse multi-tableaux (CCSWA, ComDim)

Les deux méthodes d'analyse multivariée, PCA et ICA, ont été précédemment appliquées sur les TICs, ce qui néglige une partie de l'information qui se trouve dans les spectres de masse. Pour cette raison, la méthode CCSWA a été appliquée en utilisant le cube de données qui regroupent 255 EIC (*extracted ion chromatogram*), pour tous les échantillons (18 lignes) et sur la globalité de l'empreinte (10277 variables). CCSWA a été appliquée en imposant un nombre égal à 6 composantes communes (CCs). 4 parmi elles, renfermaient des informations pertinentes et sont : CC1, CC2, CC4 et CC6. Les scores des 18 échantillons selon les dimensions communes informatives, sont représentés dans la **figure 3-10**.

Les scores selon CC1 et CC2, discriminent les bouteilles J et R. En outre, les scores selon CC2 montrent une discrimination entre les deux filières J et R. Ces discriminations étaient déjà constatées dans les résultats de la PCA et l'ICA. Toutefois, de nouvelles discriminations ont pu être soulignées d'après les scores sur CC4 et CC6.

En effet, les scores selon CC4 montrent une discrimination des préformes de la filière J. Ceux selon CC6 montrent une discrimination des granulés R (scores positifs) et des préformes R (scores négatifs). Afin de pouvoir lier cette discrimination aux composés volatils détectés par HS-SPME/GC-MS, nous représentons, dans la **figure 3-11**, les saliences des 255 tableaux (allant de m/z 40 jusqu'à 294), pour les deux CCs en question.

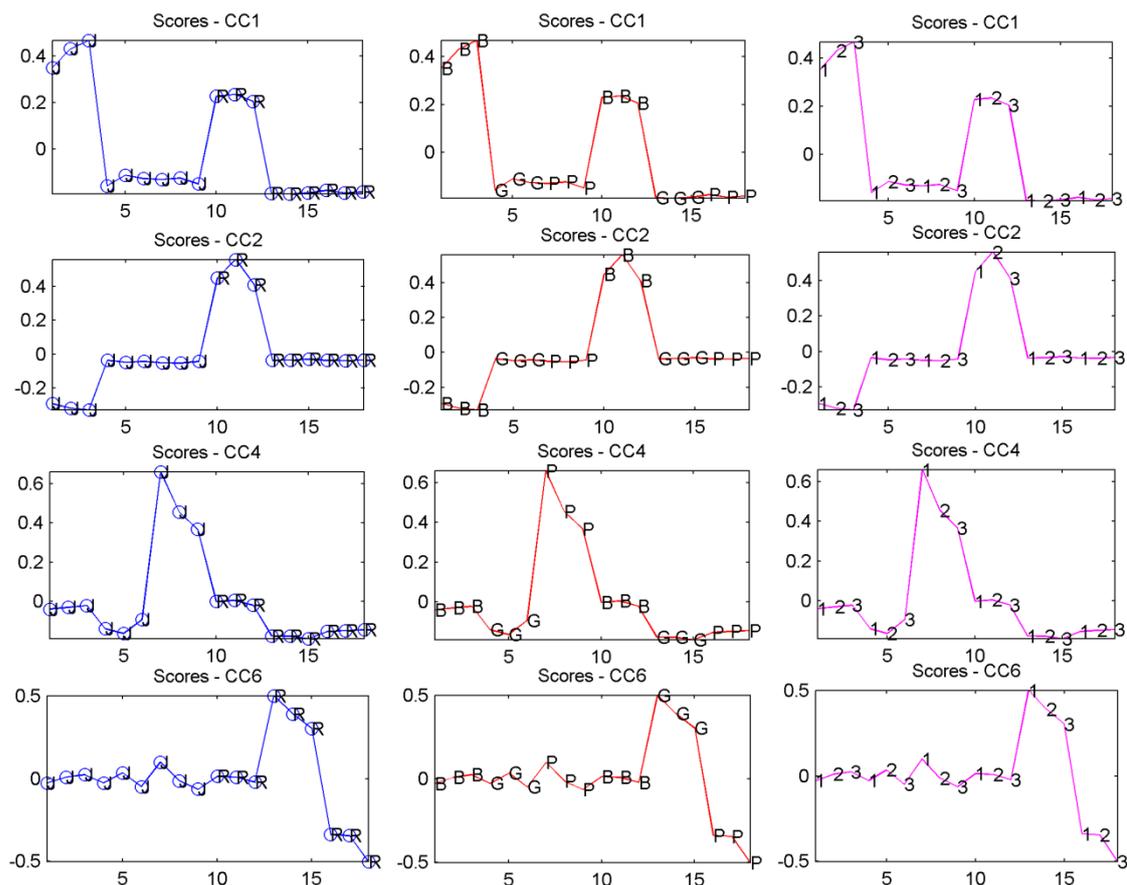


Figure 3-10 : Scores des 18 échantillons obtenus par la méthode CCSWA, représentés en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la filière de PET (R et J) et de la nature de l'échantillon (G : granulés, P : préformes, B : bouteilles).

Les valeurs des saliences selon CC4 (**figure 3-11**) montrent que les ions qui influent le plus dans la discrimination observée sont les $m/z = 191, 192, 206, 221, 277$ et 292 , ayant des saliences supérieures à 0,6. Afin d'identifier les substances responsables de la discrimination des préformes J, nous avons examiné les EIC, pour chaque m/z concerné. En conséquence, nous avons pu identifier le composé responsable de la discrimination et qui était le 2,4-bis (1,1-diméthyléthyl) phénol. En effet, le spectre de masse (EI) de ce composé renferme majoritairement les $m/z : 41, 57, 191, 192$ et 206 , ayant les intensités les plus élevées. Les composés correspondant aux $m/z : 221, 277$ et 292 n'ont pas pu être identifiés.

Dans le cas de CC6, (**figure 3-11**) les saliences majoritaires correspondent aux ions $m/z : 48, 91, 92, 106, 117, 118, 119, 120, 134$ et 272 (saliences supérieures à 0,1). En suivant la même stratégie, les composés responsables de la discrimination des préformes et granulés R sont le 2-méthyl-1,3-dioxolane ($m/z = 48$), le toluène, l'éthylbenzène et les isomères du xylène ($m/z = 91, 92$ et 106) et le dichlorobenzène ($m/z = 117, 118$), avec une contribution maximale pour les composés ayant l'ion $m/z = 91$, appartenant probablement à la famille des BTEXS.

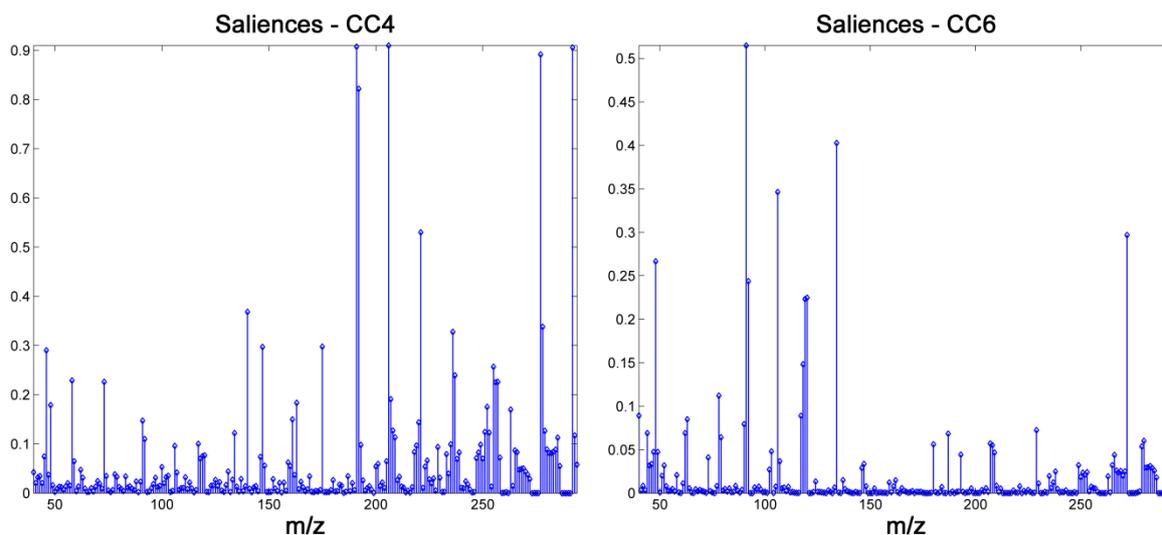


Figure 3-11 : Saliences correspondant aux 255 m/z, allant de 40 à 294, selon les CC4 et CC6.

- Discussion concernant les origines des composés volatils discriminants

La majorité des substances identifiées dans les granulés, les préformes et les bouteilles, appartient à la catégorie des NIAS, générées par ou introduites au cours du procédé. L'acétaldéhyde, l'un des produits de dégradation les plus connus du PET, n'a pas été identifié dans notre étude. Cependant, un produit de sa réaction avec l'éthylène glycol (**figure 3-12**) a été mis en évidence : le 2-méthyl-1,3-dioxolane. Ce dernier pourrait être considéré comme un indicateur de la quantité d'acétaldéhyde initialement présente dans le PET.

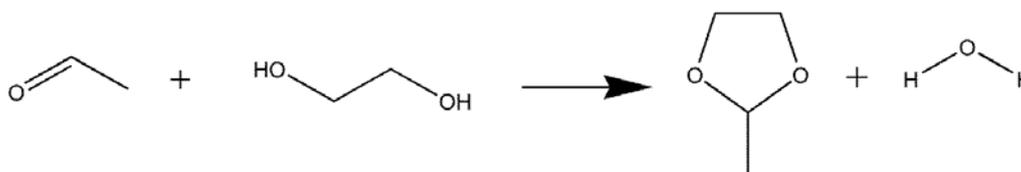


Figure 3-12 : Formation du 2-méthyl-1,3-dioxolane par la réaction entre l'acétaldéhyde et l'éthylène glycol (Kesaboïna, Lofgren, & Jabarin, 2012).

La présence de l'acétaldéhyde constitue un marqueur important pour l'industrie du PET, surtout dans l'étape de sélection des grades. Limiter la quantité d'acétaldéhyde dans le PET est primordial du fait que ce composé présente un grand risque de migration vers les matrices alimentaires en contact, impliquant des détériorations organoleptiques graves. En effet, ce composé possède une odeur et un goût très spécifiques, pouvant être détectés à des teneurs de l'ordre de 10-20 µg/L dans l'eau minérale, à titre d'exemple (Özlem, 2008). L'acétaldéhyde est généralement produit durant le procédé, par dégradation thermique du PET (Samperi, Puglisi, Alicata, & Montaudo, 2004). Afin de réduire sa concentration dans le produit fini, des étapes dites de « *stripping* » peuvent être utilisées suite à la polymérisation (Kesaboïna et

al., 2012). Toutefois, nos résultats montrent que l'étape de soufflage intervient également dans la réduction de la quantité d'acétaldéhyde et de ses dérivés dans la bouteille finale.

Les aldéhydes linéaires identifiés (heptanal, nonanal et décanal) peuvent être des produits de dégradations thermiques des PE utilisés comme lubrifiants dans la formulation du PET (Ducruet et al., 2007). Ces molécules peuvent facilement migrer vers les denrées au contact des bouteilles en PET et induire une détérioration de leurs propriétés organoleptiques.

L'éthylène glycol pourrait être un monomère résiduel du PET. Dans ce cas, il est considéré comme IAS, appartenant à la catégorie des substances de départ. En outre, il pourrait être généré dans le polymère par dégradation thermique du PET, qui est fonction des conditions du procédé (Romão et al., 2009). Dans ce dernier cas, il est considéré comme NIAS et pourrait être produit par des réactions de polycondensation entre les terminaisons vinyliques résultant des scissions de chaînes du PET, ou par des réactions de transestérification intra- et inter- moléculaires entre les oligomères du PET (Badía, Strömberg, Ribes-Greus, & Karlsson, 2011).

Le toluène, l'éthylbenzène et les isomères du xylène sont des produits de dégradation thermique du PET soumis à des hautes températures comme celles utilisées dans les procédés de fabrication (Dzięcioł & Trzeszczyński, 2001).

Le 2,4-bis (1,1-diméthyléthyl) phénol, responsable de la discrimination des préformes J, pourrait provenir de la dégradation des antioxydants utilisés dans le PET, tels que l'Irgafos 168 et l'Irganox 1010 (Alin & Hakkarainen, 2011) (**figure 3-13**).

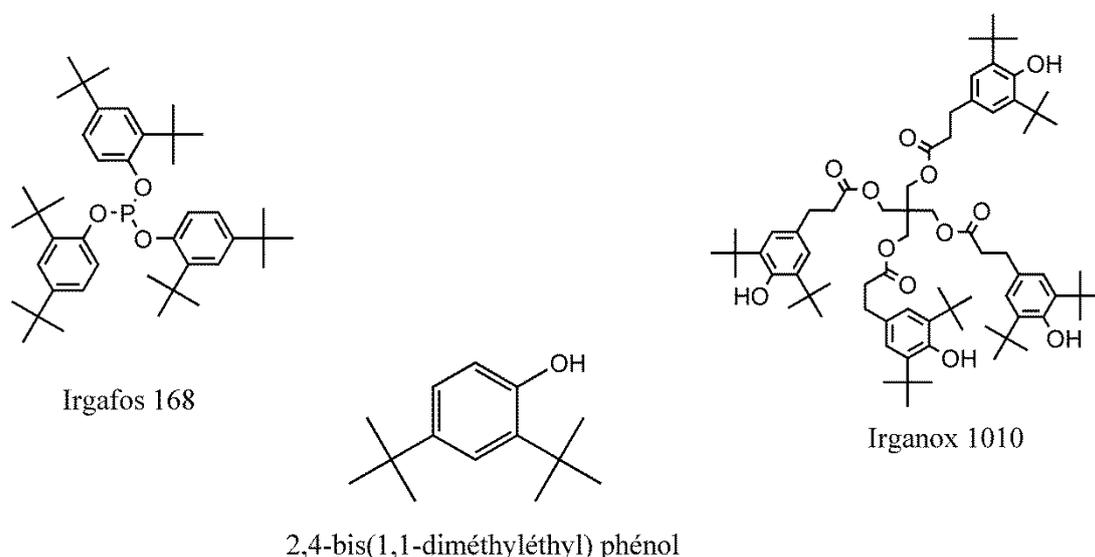


Figure 3-13 : Structures des antioxydants Irgafos 168 et Irganox 1010 et de leur produit de dégradation le 2,4-bis (1,1-diméthyléthyl) phénol.

Les phtalates (DEP et DIBP) identifiés dans les bouteilles en PET suscitent plusieurs questions quant à leurs origines et leur présence dans le matériau, sachant que le PET n'est pas additivé par des phtalates. En conséquence, leur présence dans le produit final ne pourrait parvenir qu'à partir d'une contamination durant le procédé, durant le stockage ou en tant qu'impureté dans les substances de départ ou dans les additifs. Cependant, le PET est un matériau semi-cristallin avec une T_g aux alentours de 75°C . A température ambiante, durant le stockage par exemple, il se trouve dans un état vitreux et semi-cristallin ne favorisant pas la diffusion de composés volatils, tels que les phtalates, dans sa structure (Pennarun, Dole, & Feigenbaum, 2004). Les étapes critiques seraient donc les étapes du procédé où le PET est chauffé à des températures supérieures à sa T_g , favorisant ainsi la diffusion des contaminants au sein du polymère. Le PET est soumis à de telles températures durant les étapes d'extrusion et de soufflage. Ainsi, le soufflage nous paraît être l'étape la plus critique du fait que les préformes sont portées à des températures bien supérieures à la T_g et un flux d'air est utilisé pour assurer leur orientation bi-axiale. Sous ces conditions, le polymère est à l'état caoutchoutique ce qui le rend apte à toute contamination pouvant provenir de l'air comprimé (des pompes, des filtres, des tuyaux etc.), parmi lesquels figurent probablement les phtalates.

- Détermination des taux de cristallinité des PET

Afin d'affiner nos hypothèses quant à la contamination du PET durant l'étape de soufflage, et étant donné que le taux de cristallinité d'un polymère influe sur la diffusion des molécules au sein de sa structure, nous avons évalué les taux de cristallinité de nos échantillons (granulés, préformes et bouteilles) par DSC. Des exemples des thermogrammes obtenus sont représentés dans la **figure 3-14**.

D'après les thermogrammes, nous pouvons déceler trois transitions principales : la première, vers $T_g = 75^\circ\text{C}$, est la transition vitreuse et correspond à une variation de la mobilité moléculaire des chaînes de la phase amorphe. La deuxième transition (exothermique) apparaît aux alentours de 130°C et correspond à une recristallisation du PET amorphe. La troisième transition (endothermique) apparaît vers $240\text{-}250^\circ\text{C}$ et correspond à la fusion des cristallites. En exploitant les thermogrammes, nous pouvons déjà remarquer que les préformes sont plutôt amorphes dû à l'apparition du pic de la recristallisation froide, tandis que les granulés et les bouteilles sont semi-cristallines. Afin de s'assurer de ce constat, les taux de cristallinités étaient calculés pour les PET des deux filières. Ils sont représentés dans le diagramme de la **figure 3-15**.

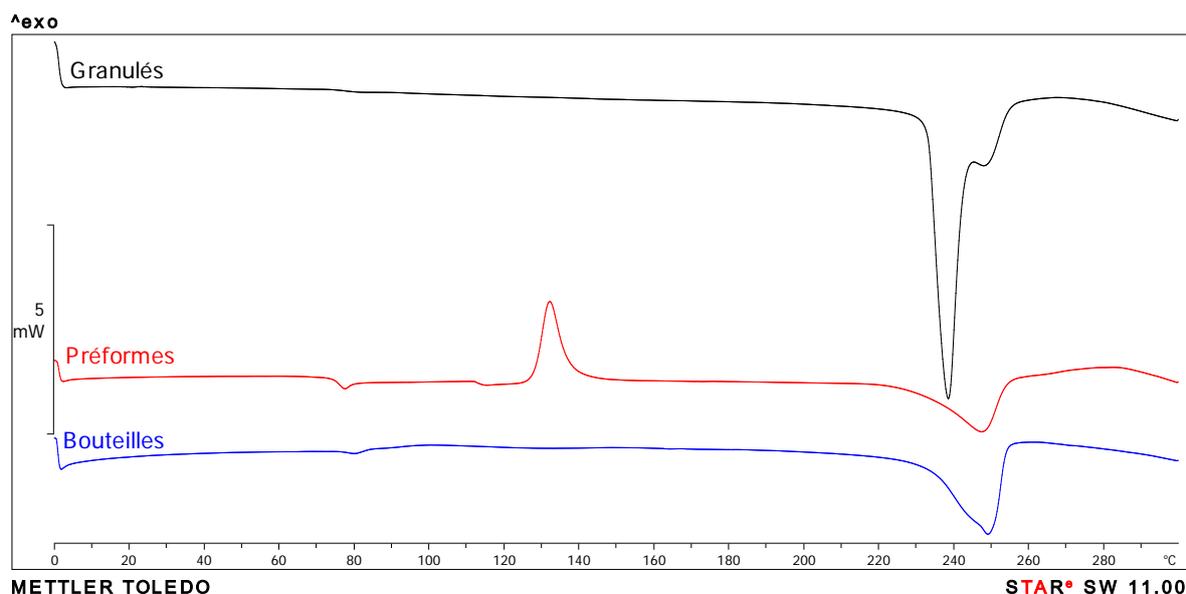


Figure 3-14 : Exemples de thermogrammes obtenus pour les granulés, préformes et bouteilles en PET.

D’après la **figure 3-15**, nous remarquons qu’initialement les granulés de PET sont semi-cristallins. Le taux de cristallinité chute suite à l’étape d’extrusion-injection pour finalement ré-augmenter après le soufflage (biorientation) des bouteilles. Nous pouvons ainsi conclure que les préformes sont à l’état amorphe durant l’étape de soufflage, ce qui augmente considérablement le risque d’une contamination par diffusion de composés au sein du polymère. Cette interprétation est en concordance avec les hypothèses émises suite aux analyses multivariées, quant à la contamination du PET durant le soufflage, considérée comme l’étape la plus critique du procédé.

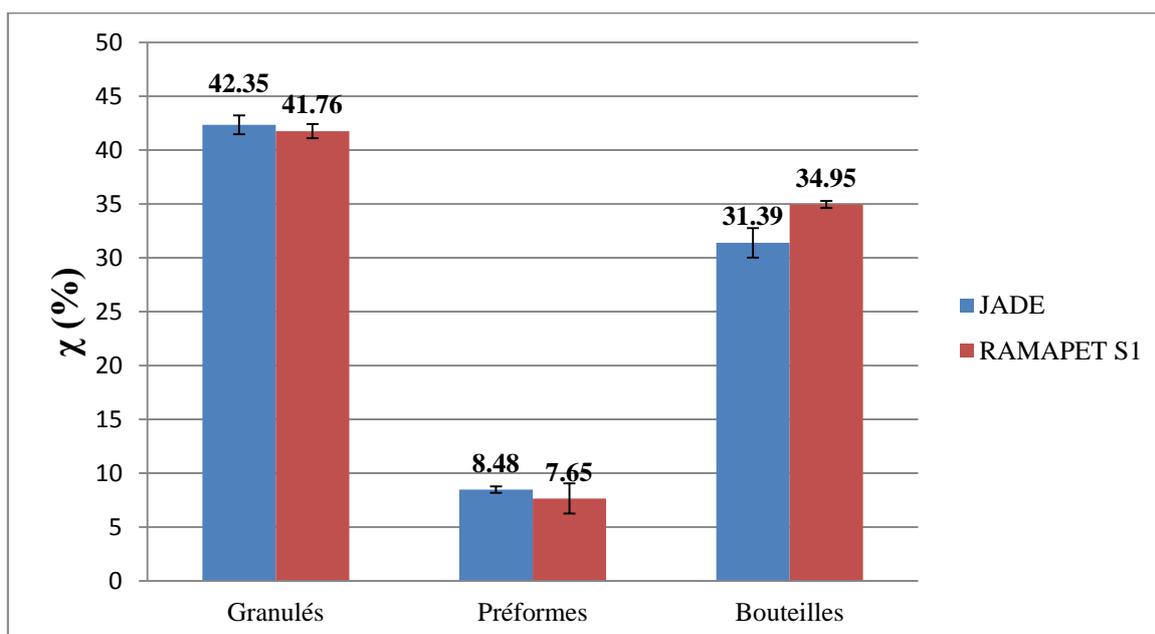


Figure 3-15 : Évolution du taux de cristallinité du PET durant le procédé de fabrication d’une bouteille.

- Identification des produits de dégradation thermique du PET par TGA/GC-MS

La majorité des composés volatils identifiés dans le PET était considérée comme étant des produits de dégradation thermique du polymère. Afin de valider cette hypothèse, nous avons eu recours à un couplage TGA/GC-MS, générant deux types d'informations, simultanément : le thermogramme (perte de masse en fonction de la température) et le chromatogramme GC-MS, nous permettant ainsi d'identifier tous les produits de dégradation thermique du PET. Le thermogramme obtenu pour un test effectué sur des granulés R est représenté dans la **figure 3-16**.

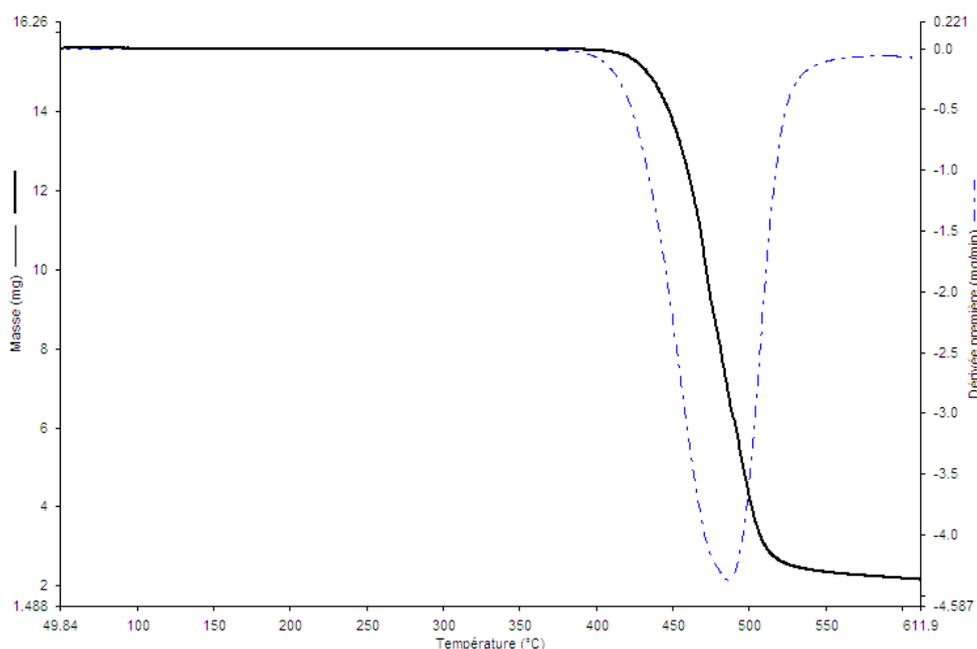


Figure 3-16 : Thermogramme obtenu pour un échantillon de granulés R, $m \approx 10$ mg.

Quand la température dans le four de la TGA avait atteint 470°C (le maximum de perte de masse = pic de la dérivée première de la courbe de perte de masse), nous avons injecté, pendant 30s, un échantillon gazeux de l'espace de tête de l'échantillon chauffé. Le chromatogramme obtenu est représenté dans la **figure 3-17**.

Le chromatogramme présente une forêt de pics de produits de dégradation thermique des granulés de PET. Les composés suivants ont pu être identifiés avec une qualité d'identification satisfaisante : (1) benzène ; (2) toluène ; (3) éthylbenzène ; (4) xylène ; (5) propylbenzène ; (6) 1-éthyl-3-méthylbenzène ; (7) styrène ; (8) 2-cyclopentèn-1-one ; (9) benzaldéhyde ; (10) vinylbenzoate ; (11) acétophénone ; (12) benzoate d'éthyle ; (13) naphthalène.

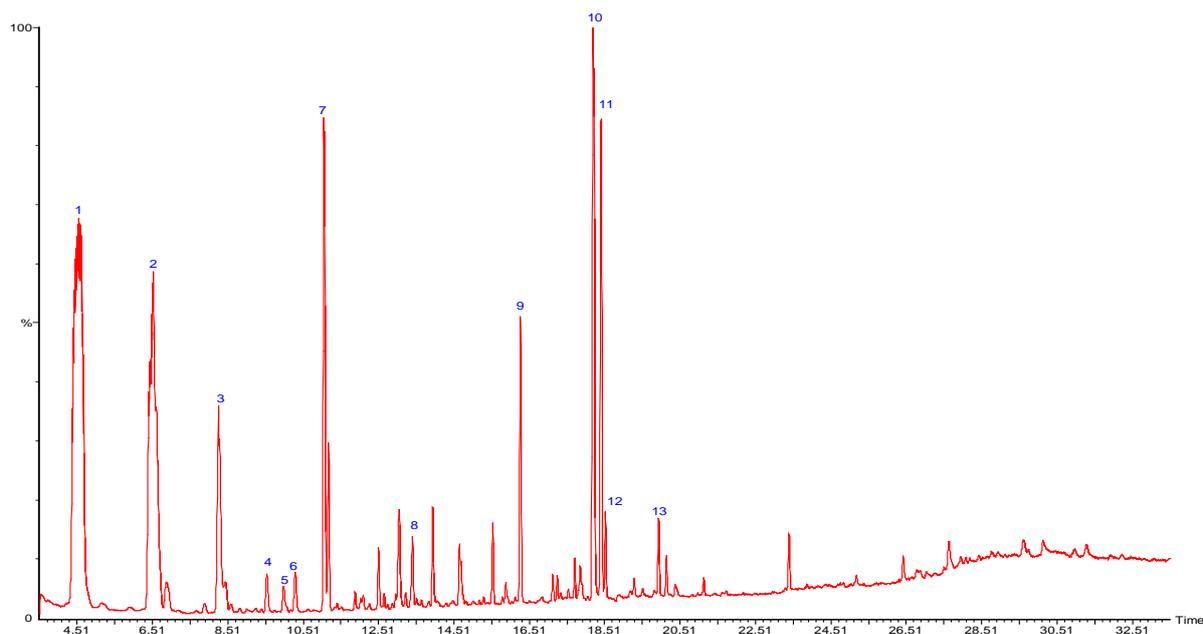


Figure 3-17 : Chromatogramme TIC de l'espace de tête d'un échantillon de granulés (R) portés à 470°C dans le four d'un TGA.

D'après les identifications, nous remarquons que les pics majoritaires du chromatogramme correspondent à la famille des BTEXS avec le benzaldéhyde. Par conséquent, nous pouvons les considérer comme étant les produits de dégradation thermique majoritaires du PET, validant ainsi nos discussions quant à l'origine probable de ces molécules. En outre, des esters, des acides carboxyliques et des cétones ont pu aussi être identifiés. Ces familles de molécules sont principalement des produits de la dégradation thermique du PET par scission de chaînes, par hydrolyse ainsi que par oxydation du polymère (Badía et al., 2011; Dziecioł & Trzecznyński, 2001; Pennarun, 2001).

1.1.2. Identification des composés semi-volatils dans le PET par extraction solide-liquide couplée à la GC-MS

L'influence du procédé de fabrication d'une bouteille en PET sur l'apparition de composés semi-volatils a été étudiée sur les échantillons de PET (granulés, préformes, bouteilles), des deux filières J et R. L'identification des composés semi-volatils a été menée par extraction solide-liquide, suivie par une analyse en GC-MS.

Dans un premier temps, nous avons comparé deux méthodes d'extraction : l'extraction conventionnelle par l'intermédiaire d'un extracteur Soxhlet et l'extraction accélérée par solvant (ASE), dans le but de sélectionner la méthode qui favorisera l'extraction du plus grand nombre de composés semi-volatils. Pour ce faire, des granulés, des préformes et des

bouteilles de la filière R étaient extraits par les deux techniques. Les chromatogrammes des différents extraits (Soxhlet et ASE) analysés par GC-MS sont représentés dans la **figure 3-18**. Dans ce qui suit, la zone s'étendant entre 20 et 60 min a été sélectionnée, du fait qu'elle renfermait l'information la plus pertinente de l'empreinte et correspondait à 27000 variables. Les zones restantes étaient sans pics pouvant être décelés du bruit de fond, ou contenant des pics mais très difficilement identifiables.

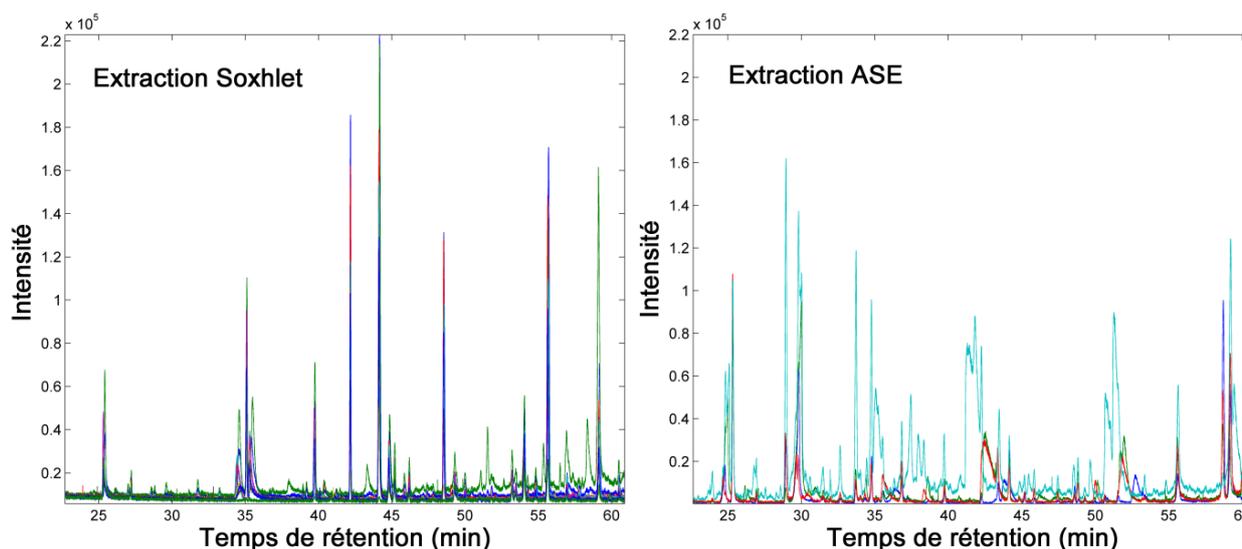


Figure 3-18 : Chromatogrammes GC-MS des extraits de PET-R, obtenus par les deux techniques d'extraction : Soxhlet et ASE.

En comparant les chromatogrammes des extraits Soxhlet et ASE, nous pouvons clairement remarquer que l'extraction Soxhlet assure des chromatogrammes de meilleures qualités : les pics sont relativement plus intenses, plus résolus et les chromatogrammes sont plus propres. Tous ces critères permettront une identification plus facile des pics ainsi qu'un traitement chimiométrique plus efficace.

Le fait que la majorité des chromatogrammes des extraits ASE soit de qualité inférieure est probablement dû à la grande quantité d'oligomères présents dans les extraits finaux. Durant l'extraction ASE, le polymère est chauffé et extrait sous pression, ce qui engendrerait l'extraction d'une grande quantité d'oligomères, interférents dans l'analyse GC-MS. En effet, l'extraction solvant d'un polymère conduit généralement à un extrait contenant des oligomères en quantité non-négligeable et qui rendent l'analyse directe des extraits par GC-MS difficile. Ainsi, une étape ultérieure de clean-up est nécessaire afin de pouvoir éliminer ces oligomères et identifier les composés organiques IAS et NIAS.

Ces oligomères ont été mis en évidence pour le PP par Castillo et al. (Castillo et al., 2013), qui ont proposé un couplage HPLC-GC afin de réduire leurs quantités avant l'analyse GC. A. Gratia (Gratia, 2014) a également rencontré cette difficulté pour des extraits solvant de PLA, devant par la suite utiliser des procédés de transestérification pour éliminer les oligomères du PLA et permettre ensuite l'analyse par RMN.

En outre, l'extraction ASE s'effectue en chauffant le matériau à des températures plus élevées que celles utilisées en Soxhlet, ainsi qu'en additionnant de la terre diatomée pour éviter la formation d'agrégats de polymères durant l'extraction. Cela pourrait constituer une source incontrôlée d'impuretés, de contaminants et de nouveaux produits de dégradation, biaisant ainsi les résultats. Par conséquent, l'extraction Soxhlet a été adoptée pour la suite de ce travail, comme étant la méthode la plus robuste tout en réduisant les altérations incontrôlées de la composition du matériau.

Suite à la sélection de la technique d'extraction, les échantillons de PET ont été extraits par Soxhlet, avec trois répétitions d'extraction, et analysés ensuite par GC-MS. Tous les échantillons étaient dopés par un étalon interne, dès le début de l'extraction, en introduisant 1mL d'une solution de benzoate d'éthyle (1 mg/L). Suite à l'étape de concentration par Kuderna-Danish, le volume a été réduit jusqu'à 1mL. Par suite, le benzoate d'éthyle se retrouvait à une concentration de 1 mg/L dans l'extrait final. Les chromatogrammes bruts sont représentés dans la **figure 3-19**.

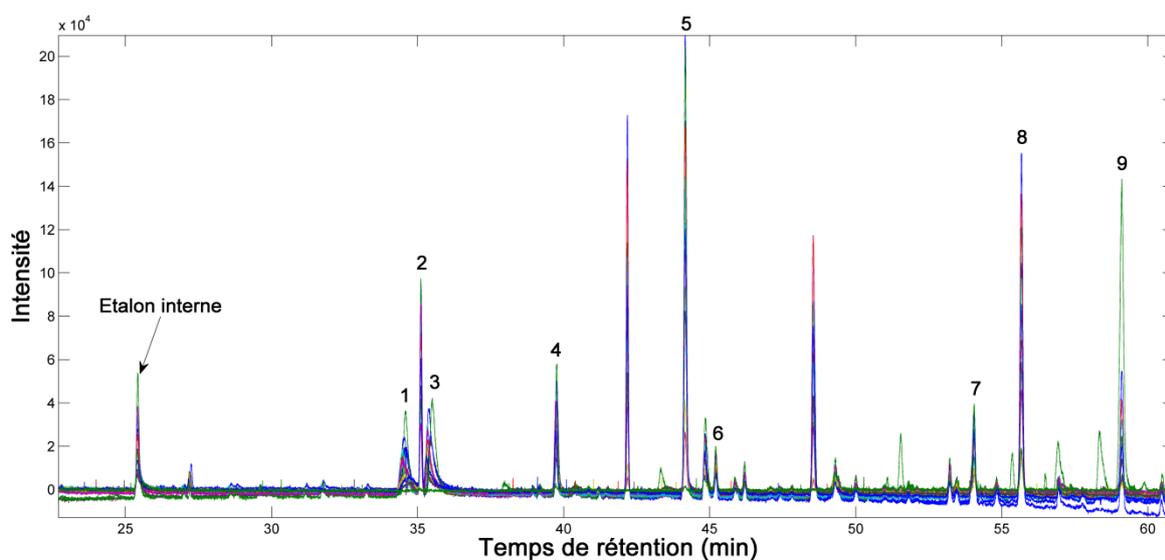


Figure 3-19 : Chromatogrammes bruts de tous les échantillons de PET extraits par Soxhlet, dans la zone : 20-60 min. Les numéros 1 à 9 correspondent aux composés identifiés dans le **tableau 3-2**.

Premièrement, nous avons identifié les pics figurant dans la majorité des empreintes chromatographiques des extraits de PET (**figure 3-19**). Les résultats sont regroupés dans le **tableau 3-2**. Les identifications se sont basées sur des comparaisons spectrales avec les bases de données NIST05 et Wiley7. Le pourcentage de similitude est représenté dans la dernière colonne du tableau, comme représentatif de la qualité de l'identification. Quelques identifications figurant dans le tableau présentent des pourcentages d'identification inférieurs à 90%. Elles ont tout de même été citées pour donner une idée concernant les structures chimiques en question, surtout qu'elles figurent parmi les pics majoritaires du chromatogramme.

Tableau 3-2 : Composés semi-volatils identifiés dans les extraits solvant du PET.

N° (fig.3-19)	Tr (min)	Composé identifié	N° CAS	Qualité (%)
1	34,61	2-methylpropanoate de [1-(2-hydroxy-1-methylethyl)-2,2-dimethyl-propyl]	74367-33-2	78
2	35,13	Tetradecamethylhexasiloxane	107-52-8	91
3	35,37	2-methylpropanoate de 2-éthyl-3-hydroxyhexyle	74367-31-0	86
4	39,77	Succinate de diisobutyle	925-06-4	83
5	44,18	2-methylbutanedioate de bis (1-methylpropyle)	57983-31-0	78
6	45,23	Hexadecane	544-76-3	91
7	54,09	Myristate d'isopropyle	110-27-0	91
8	55,69	Phtalate de diisobutyle (DIBP)	84-69-5	90
9	59,17	Phtalate de dibutyle (DBP)	84-74-2	90

Les composés identifiés dans les extraits Soxhlet du PET appartiennent principalement aux familles suivantes : esters, alcanes linéaires et phtalates. Ces résultats sont complémentaires de ceux obtenus suite à l'analyse des composés volatils par HS-SPME/GC-MS. Nous avons pu identifier des phtalates, avec une qualité d'identification élevée, ce qui souligne, encore une fois, la présence de ces molécules dans le PET. Les esters, produits de dégradation thermique et par hydrolyse du PET, constituent la majorité des composés identifiés. Les alcanes linéaires semi-volatils, tels que l'hexadécane, ont pu être mis en évidence prouvant, encore une fois, la présence de cette famille de composé dans le PET.

Du fait qu'un étalon interne de concentration connue était présent dans chacun des extraits, nous avons normalisé les intensités des pics chromatographiques par rapport à la surface de cet étalon. Cette correction s'est effectuée en divisant les intensités de tous les points du chromatogramme par l'intensité maximale du pic de l'étalon interne, se trouvant entre 25,32 et 25,72 min. Les empreintes corrigées sont représentées dans la **figure 3-20**.

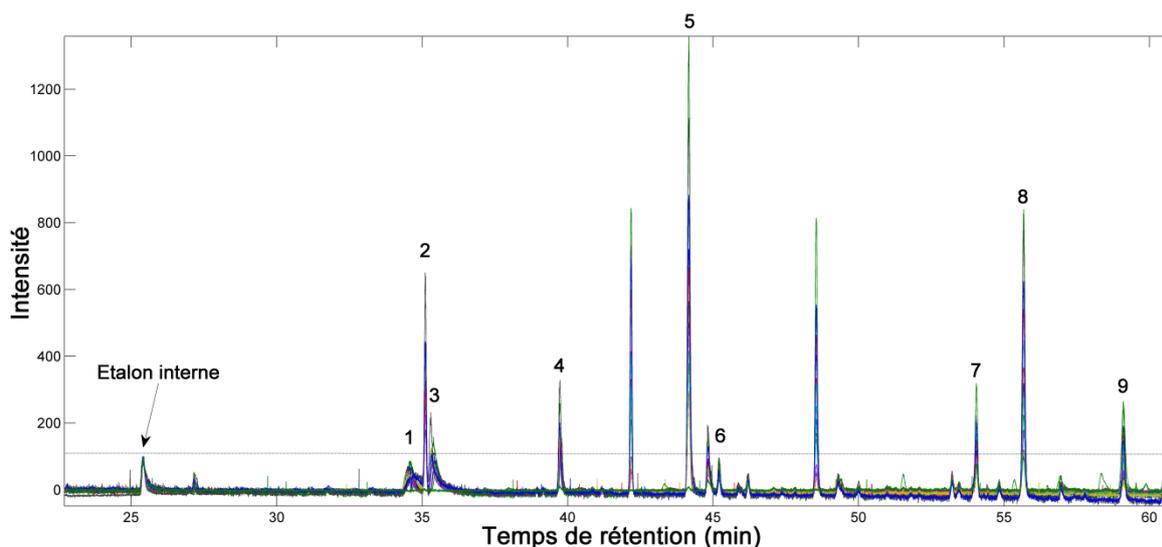


Figure 3-20 : Chromatogrammes obtenus pour tous les échantillons de PET extraits par Soxhlet, dans la gamme 20-60 min, après correction par la surface du pic de l'étalon interne. Les numéros 1 à 9 correspondent aux composés identifiés dans le **tableau 3-2**.

Suite à l'étape de correction par rapport à la surface du pic de l'étalon interne, nous avons appliqué la PCA et l'ICA à la matrice des TICs réduite (18×27000). Toutefois, aucune information pertinente n'a pu être mise en évidence quant à l'évolution des scores (PCA) et des proportions (ICA) des différents échantillons de PET. Ce résultat pourrait être expliqué par le fait que les surfaces des pics des empreintes n'ont présenté aucune évolution significative en passant des granulés aux préformes et finalement aux bouteilles en PET. Il apparaît donc que la composition des PET en composés semi-volatils n'a pas été influencée par le procédé de fabrication, contrairement à la composition en substances volatiles qui a présenté des évolutions remarquablement importantes.

Pour valider cette hypothèse, nous avons effectué une semi-quantification des molécules identifiées, par rapport à l'étalon interne, le benzoate d'éthyle, et aux masses initiales de chaque échantillon de PET (de l'ordre de 5 g). A titre d'exemple, nous présentons les résultats obtenus pour les échantillons de la filière R. Selon le diagramme de la **figure 3-21**, nous pouvons constater que les concentrations de tous les composés semi-volatils sont inférieures à 1 mg/kg. Les concentrations n'ont pas évolué en passant des granulés jusqu'aux bouteilles, ce qui probablement explique l'absence d'informations pertinentes à l'issue des techniques chimiométriques appliquées. Dans quelques cas, une légère diminution de la concentration pourrait être mise en évidence en passant des granulés aux bouteilles. Elle pourrait être expliquée par la perte de ces composés par évaporation durant le procédé et surtout durant le soufflage.

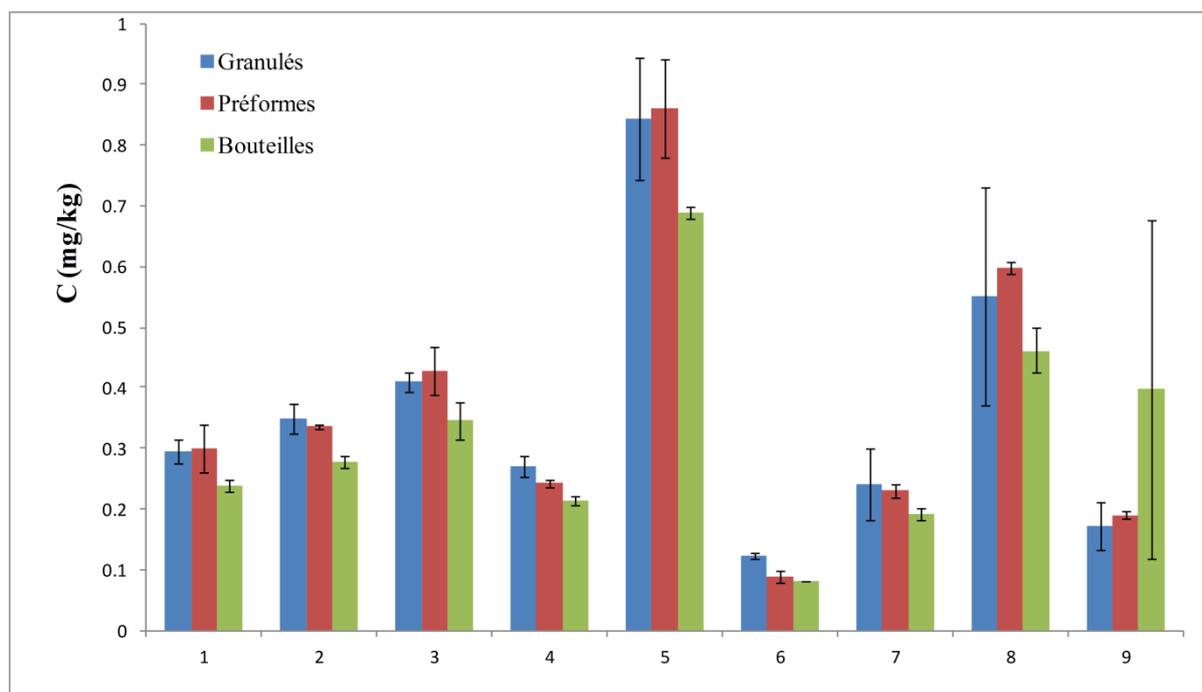


Figure 3-21 : Semi-quantification des composés semi-volatils identifiés dans les granulés, préformes et bouteilles PET de la filière R. Les numéros 1 à 9 correspondent aux composés identifiés dans le **tableau 3-2**.

1.1.3. Identification des IAS et NIAS non-volatiles dans les PE par LC-MS couplée à l'ICA

La méthodologie analytique visant à identifier les IAS et NIAS non-volatiles dans les PE se basait sur une extraction du matériau par Soxhlet, suivie par une analyse par FIA-LC-ESI-MS. Cette approche, comme expliqué dans le paragraphe 2.1.1.3 du **chapitre 2**, consiste à utiliser le système chromatographique d'une LC-MS classique, mais en supprimant la colonne chromatographique. Ceci permettra de bénéficier de l'automatisation du système d'injection tout en réduisant le temps d'analyse à quelques minutes. Cependant, les constituants de l'extrait arriveront, sans aucune séparation, à la chambre d'ionisation du spectromètre de masse. Ce que nous proposons dans ce qui suit, c'est de compenser cet inconvénient en profitant des capacités de l'ICA en termes de séparation en aveugle des constituants d'un mélange. Etant donné que l'approche proposée est innovante dans le domaine de l'analyse des extraits de polymères, nous avons dû mettre au point les conditions expérimentales (conditions du spectromètre de masse, effet de l'ajout d'un acide ou d'une base) et de tester les performances analytiques de la méthode (répétabilité, dérive du signal). Dans un second temps, nous avons analysé les extraits de divers échantillons de PE (granulés, boîtes, sacs de pain libanais), de différentes marques et cela en utilisant les conditions expérimentales mises au point. L'ensemble des spectres a été ensuite exploité en alliant connaissances chimiques et traitements chimiométriques (ICA).

1.1.3.1. Mise au point des conditions expérimentales du spectromètre de masse (ESI-MS) dans les deux modes : ESI (+) et ESI (-)

Pour la mise au point des conditions expérimentales de l'ESI-MS, nous avons procédé par des injections par infusion, soit des injections directes dans la source ESI, des solutions individuelles ainsi que du mélange standard, représentatifs des 5 familles d'additifs suivantes: Irganox, Irgafos, Tinuvin, Chimassorb et Uvitex, à une concentration de 1 mg/L pour chaque additif. Une auto-optimisation de l'ESI-MS a été effectuée, en utilisant le logiciel de l'appareil, et aboutissant à des conditions qui nous ont permis de détecter 7 des 10 additifs en question, en se basant principalement sur une comparaison entre les masses des composés en question (les additifs) et les ions moléculaires détectés dans les spectres de masse ESI. Ces paramètres ont été retenus dans toutes les analyses ultérieures. Dans tous les cas, l'acquisition des spectres de masse étaient effectuées entre $m/z = 100$ et $m/z = 1200$, couvrant la zone spectrale la plus intéressante pour notre étude.

Dans le mode négatif ESI (-), les conditions retenues sont les suivantes : Débit : 200 $\mu\text{L}/\text{min}$; T° du capillaire : 300 $^\circ\text{C}$; Tension du capillaire ; -47 V ; Voltage : 3 kV, et par lesquelles nous avons pu détecter 5 des 10 additifs en question et qui sont : Chimassorb 81, Tinuvin 328, Irganox 1076, Irganox 1330, Irganox 1010 (**figure 3-22**). Les ions moléculaires des additifs étaient principalement détectés, cependant nous avons pu mettre en évidence quelques produits de fragmentation.

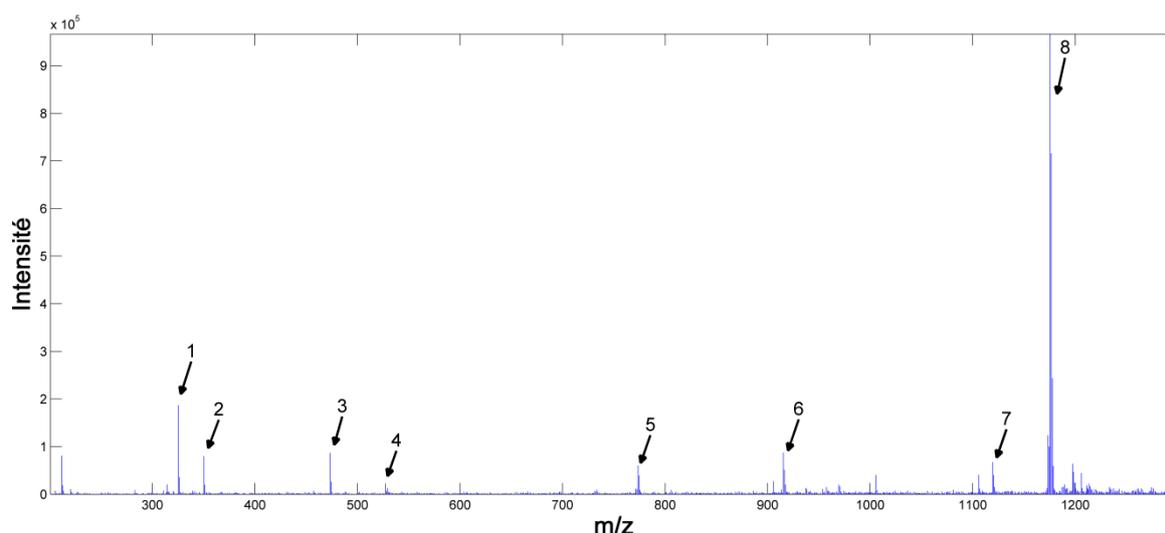


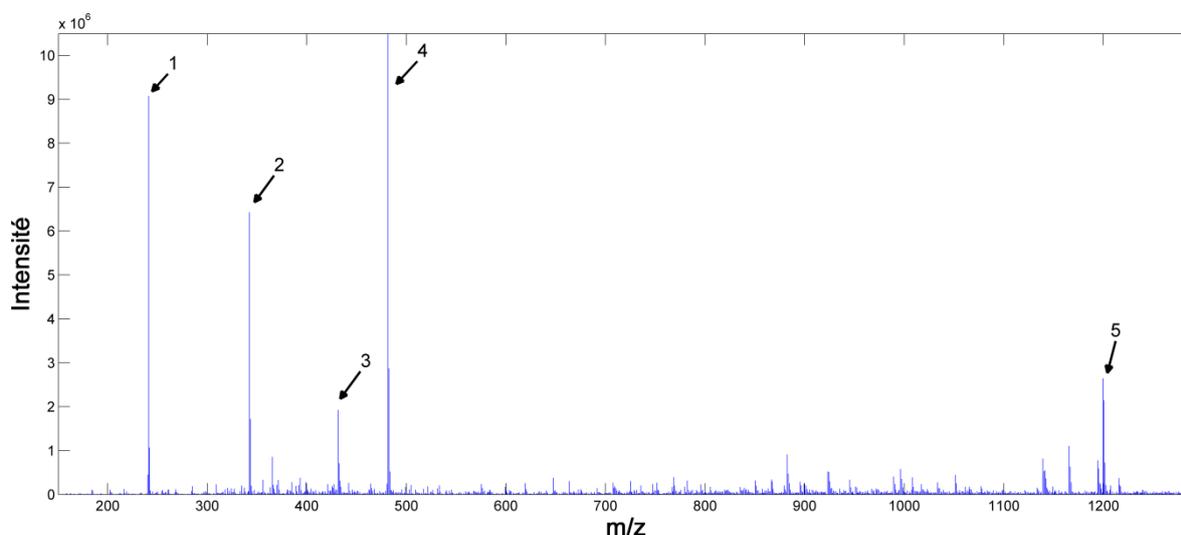
Figure 3-22 : Spectre de masse du mélange d'additifs en mode ESI (-), selon les conditions expérimentales mises au point. Les numéros de 1 à 8 correspondent aux substances identifiées dans le **tableau 3-3**.

Le **tableau 3-3** regroupe les ions moléculaires [molécule ayant perdu un proton : $(M-H)^-$], ainsi que les produits de fragmentations détectés pour les additifs identifiés.

Tableau 3-3 : Additifs standards et substances détectés par ESI-MS en mode négatif.

N° du pic	m/z	Intensité (10 ⁵)	Formule moléculaire	Substance identifiée
1	325,2	186899	C ₂₁ H ₂₆ O ₃	Chimassorb 81
2	350,3	79908	C ₂₂ H ₂₉ N ₃ O	Tinuvin 328
3	473,4	86747	C ₃₁ H ₅₄ O ₃	Irganox 1076, un groupe tert-butyle clivé
4	529,4	12976	C ₃₅ H ₆₂ O ₃	Irganox 1076
5	773,7	60167	C ₅₄ H ₇₈ O ₃	Irganox 1330
6	915,4	87269	C ₅₆ H ₈₄ O ₁₀	Irganox 1010, une liaison ester hydrolysée
7	1119,5	67517	C ₆₉ H ₁₀₀ O ₁₂	Irganox 1010, un groupe tert-butyle clivé
8	1175,6	966173	C ₇₃ H ₁₀₈ O ₁₂	Irganox 1010

Dans le mode positif ESI (+), les paramètres expérimentaux retenus sont les suivants : Débit : 200 µL/min ; T° du capillaire : 300°C ; Tension du capillaire : 10 V ; Voltage : 4,5 kV. Dans ces conditions, nous avons pu détecter le Tinuvin 770 et l'Uvitex-OB (**figure 3-23**). Le **tableau 3-4** regroupe les informations concernant les ions détectés. En mode (+), l'ion moléculaire correspond à la molécule ayant gagné un proton ou un Na⁺, K⁺, NH₄⁺ etc. [(M-H)⁺, (M-Na)⁺...].

**Figure 3-23** : Spectre de masse du mélange d'additifs en mode ESI (+), selon les conditions expérimentales mises au point. Les numéros de 1 à 5 correspondent aux substances identifiées dans le **tableau 3-4**.**Tableau 3-4** : Additifs standards et substances détectés par ESI-MS en mode positif.

N° du pic	m/z	Intensité (10 ⁶)	Formule moléculaire	Substance identifiée
1	241,3	9076149	Non identifié	Non identifié
2	342,2	6429892	Non identifié	Non identifié
3	431,3	1927312	C ₂₆ H ₂₆ O ₂ N ₂ S	Uvitex OB
4	481,3	10492779	C ₂₈ H ₅₂ O ₄ N ₂	Tinuvin 770
5	1199,7	2642898	C ₇₃ H ₁₀₈ O ₁₂ Na	(Irganox 1010+Na) ⁺

1.1.3.2. Mise au point des conditions expérimentales de la méthode FIA-LC

La deuxième partie de la mise au point de la méthode FIA-LC-ESI-MS concernait les conditions expérimentales de la FIA-LC. Trois objectifs principaux étaient visés : tester la répétabilité de la méthode, la dérive du signal au cours du temps ainsi que l'effet de l'ajout d'un acide en mode positif, et d'une base en mode négatif, qui pourrait amorcer le processus d'ionisation dans la source ESI, permettant de détecter des substances supplémentaires et/ou améliorant les intensités des signaux déjà détectés (Himmelsbach et al., 2009; Isella et al., 2013).

Afin de tester ces paramètres, nous avons injecté en FIA, trois mélanges standards d'additifs, identiques à ceux utilisés pour la mise au point de la méthode ESI-MS. Ils étaient injectés chacun 3 fois afin de tester la répétabilité de la méthode. Cette même série a été analysée en utilisant une phase mobile neutre, acidifiée par 0,1% d'acide formique ou basifiée par 0,1% d'ammoniac. Des blancs ont été régulièrement injectés, ainsi que des étalons de contrôle qualité : Irganox 1010 en ESI (-) et Tinuvin 770 en ESI (+), pour s'assurer que les mesures ne dérivent pas avec le temps. Notre collection spectrale a été ensuite analysée par ICA afin de tester : la répétabilité, la dérive du signal en fonction du temps et l'influence du pH de la phase mobile. Il est à noter que dans tout ce qui suit, les spectres de masse correspondant à chaque échantillon représentent les spectres moyens résultant de la moyenne de tous les spectres de masse du pic d'éluion.

Dans un premier temps, nous avons opéré en mode négatif. Par conséquent, notre collection spectrale regroupait : les spectres des mélanges standards analysés avec une phase mobile neutre et les spectres des mêmes mélanges analysés avec une phase mobile basique. En outre, des contrôles qualités et des blancs étaient injectés à plusieurs reprises. Au total, la matrice des spectres en ESI (-) avait les dimensions suivantes :

- 38 lignes: 3 mélanges standards avec 3 répétitions pour chacun en milieu neutre ($3 \times 3 = 9$) et 3 répétitions en milieu basique ($3 \times 3 = 9$), un contrôle qualité (Irganox 1010) injecté 12 fois, un blanc injecté 8 fois, régulièrement après un certain nombre d'injection.
- 1101 colonnes : la gamme des m/z s'étendait entre 100 et 1200. Du fait que nous opérons avec un analyseur basse résolution, la résolution était fixée à 1 m/z . Ce qui fait : $(1200 - 100) + 1 = 1101$ m/z .

La **figure 3-24**, représente les différents spectres de masse bruts obtenus en ESI (-). Cette première matrice (38×1101) a été ensuite traitée par ICA.

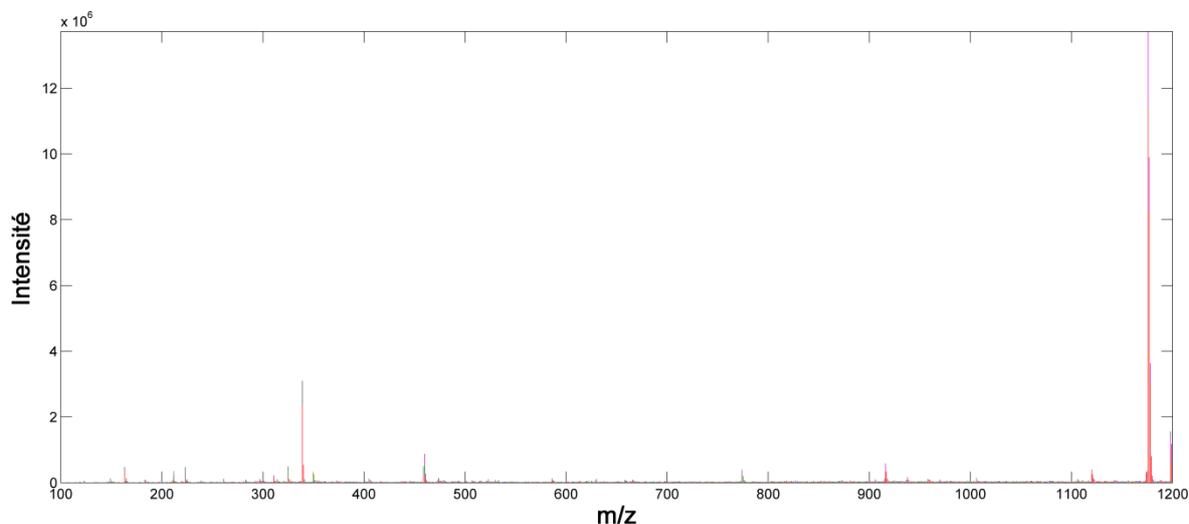


Figure 3-24 : Spectres de masse des mélanges standards, contrôles qualités et blancs analysés en ESI (-).

Suite à l'application de la procédure ICA_by_blocks (**figure 3-25, annexe 3.1-a**), 3 ICs étaient sélectionnées comme le nombre optimal, assurant des corrélations supérieures à 0,8. Par la suite, une ICA avec 3 ICs a été appliquée à la matrice ESI (-).

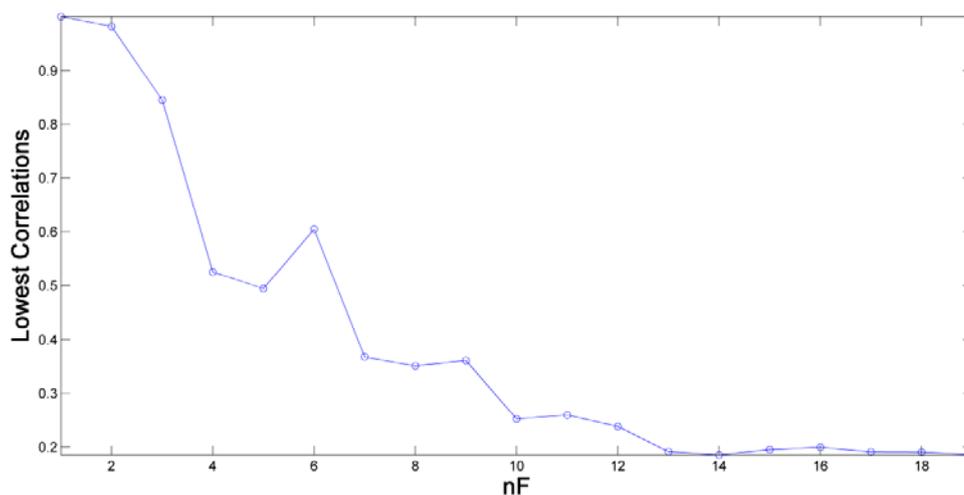


Figure 3-25 : « Lowest correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks.

Dans ce qui suit, les **figures 3-26, 3-27 et 3-28** représentent les signaux extraits ainsi que les proportions correspondant aux 3 ICs. La première IC (**figure 3-26**), a permis d'extraire le signal pur correspondant à l'ion moléculaire de l'Irganox 1010 ($m/z = 1176$). D'après les proportions respectives des différents échantillons, représentées dans le 2^{ème} compartiment de la figure, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

- Le signal du blanc reste faible le long de l'analyse (proportions = 0).

- Le signal du contrôle qualité (Irganox 1010) ne présente pas de dérives significatives au cours du temps.
- Les intensités de l'Irganox 1010 dans les mélanges ne sont pas influencées par le pH de la phase mobile. Cependant, une meilleure répétabilité est obtenue en milieu basique car les proportions des trois analyses du mélange sont proches.

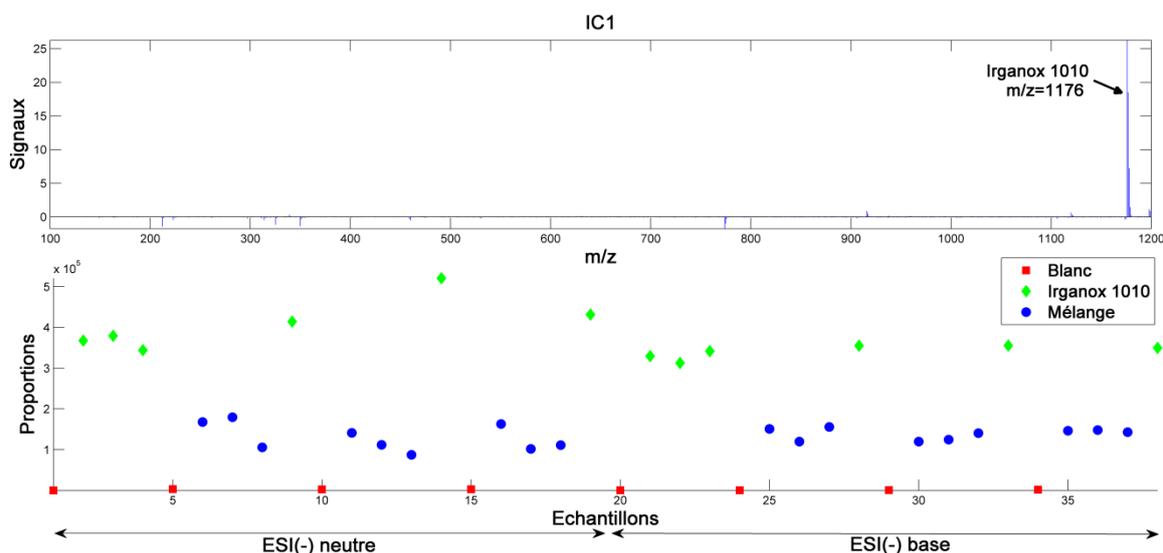


Figure 3-26 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (-).

IC2 (figure 3-27) a permis d'extraire les signaux de 4 additifs, le Chimassorb 81, le Tinuvin 328, l'Irganox 1330 et l'Irganox 1010, ainsi que d'autres m/z non identifiés. D'après les proportions, nous pouvons remarquer que des signaux légèrement plus intenses sont obtenus avec une phase mobile neutre. Toutefois, avec une phase mobile basique, les signaux des blancs sont plus faibles et les répétabilités sont meilleures.

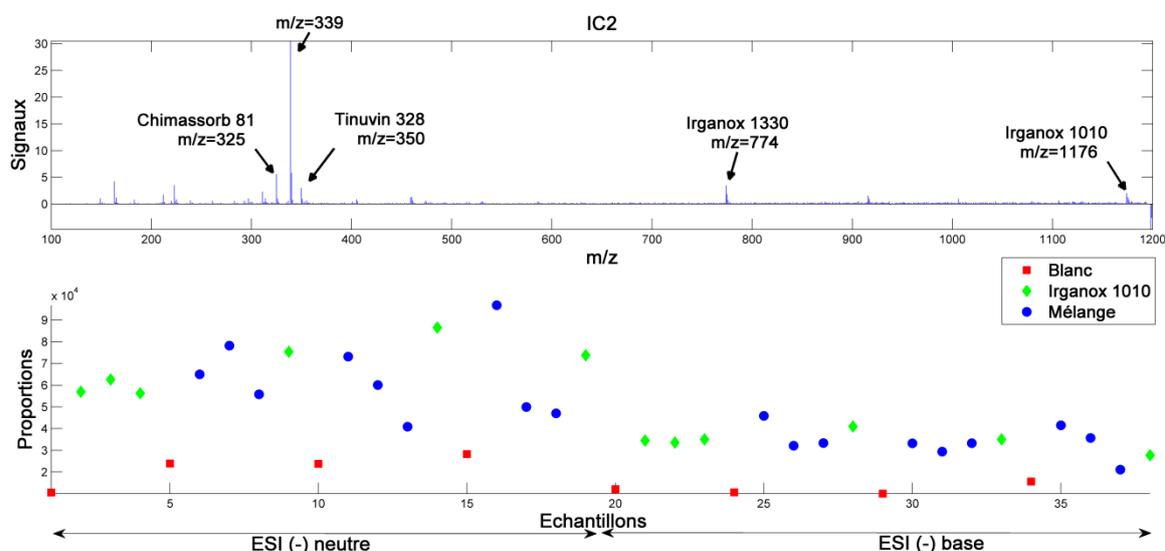


Figure 3-27 : Signaux extraits par IC2 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (-).

IC3 (**figure 3-28**) a permis d'extraire les signaux de 6 additifs, le Chimassorb 81, le Tinuvin 326 et 328, l'Irganox 1076, 1330 et 1010, ainsi que d'autres masses non identifiées. L'analyse des proportions confirme les résultats obtenus pour IC1 et IC2, à savoir qu'en présence d'une base la répétabilité est meilleure. Aucune amélioration claire des intensités du signal n'a pu être mise en évidence, étant donné que les proportions des mélanges en milieu neutre et en milieu basique sont proches.

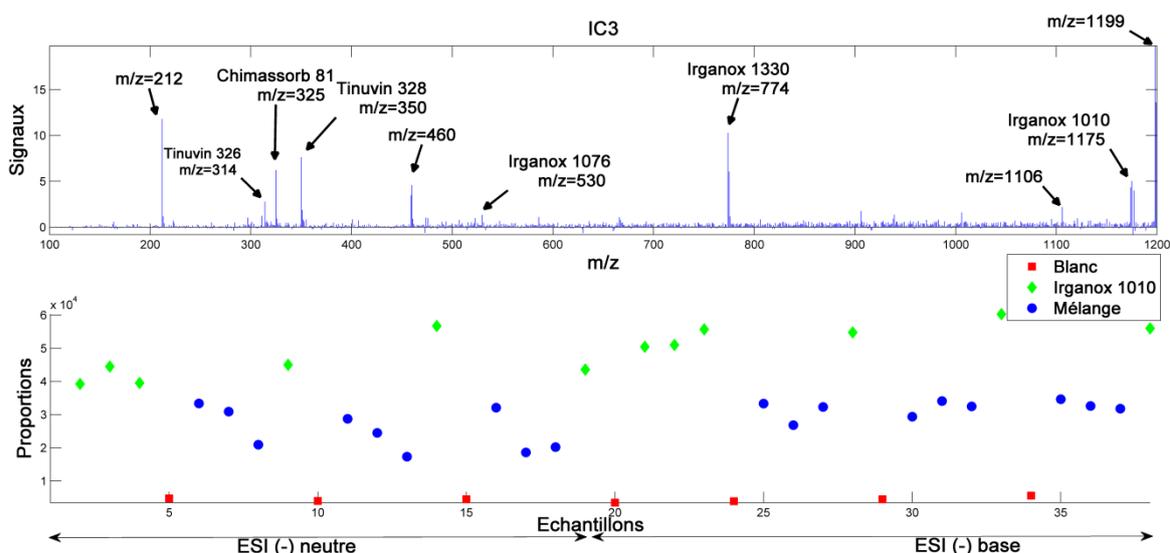


Figure 3-28 : Signaux extraits par IC3 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (-).

Dans un deuxième temps, le même ensemble d'échantillons (mélanges standards, contrôle qualité et blanc) a été analysé en mode positif, ESI (+), afin de tester les mêmes critères que ceux étudiés en ESI (-) : la répétabilité, la dérive du signal et l'influence du pH de la phase mobile. Dans ce cas, la phase mobile était neutre ou acidifié par 0,1% d'acide formique. La **figure 3-29**, représente les différents spectres de masse obtenus en ESI (+).

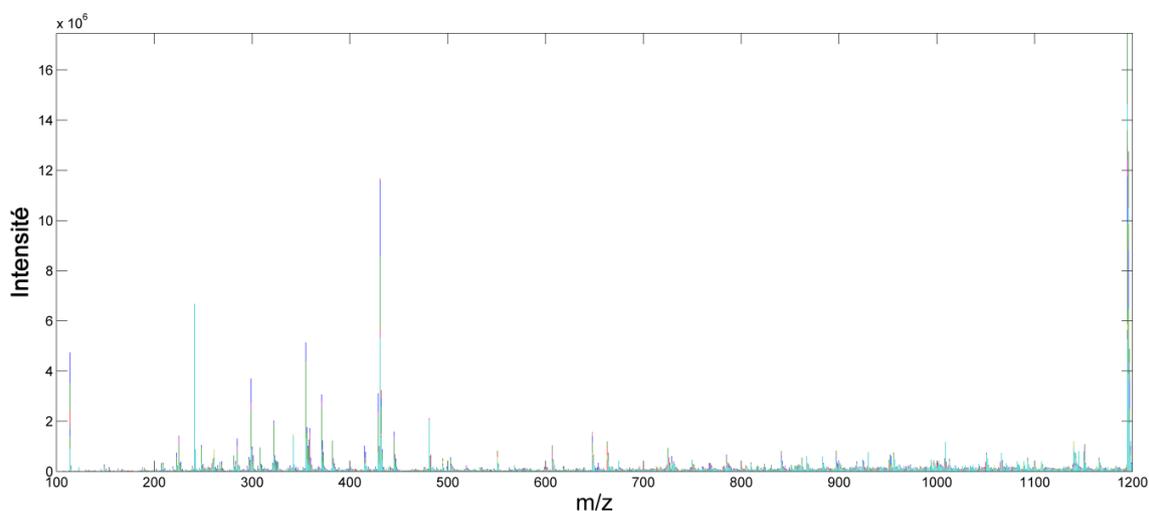


Figure 3-29 : Spectres de masse des mélanges standards, contrôles qualités et blancs analysés en ESI (+).

Suite à l'application de la procédure ICA_by_blocks, le nombre optimal d'ICs a été fixé à 5, étant donné que les corrélations ré-augmentent pour $nF=5$, assurant des valeurs supérieures à 0,85 (**figure 3-30, annexe 3.1-b**). Dans ce qui suit, nous avons sélectionné les ICs les plus informatives parmi les 5 calculées et qui sont : IC1, IC2 et IC3 (**figures 3-31, 3-32 et 3-33**).

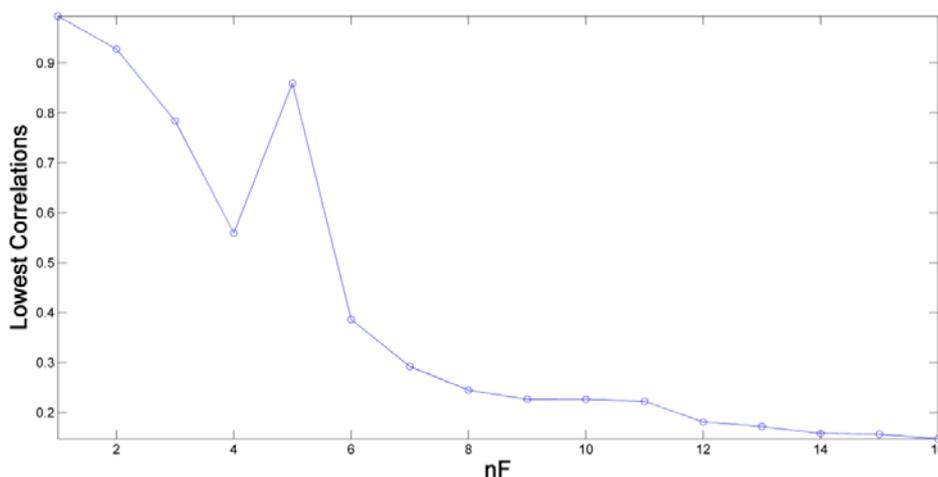


Figure 3-30 : « Lowest correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks.

IC1 (**figure 3-31**) a permis d'extraire le signal pur correspondant à un adduit de l'Irganox 1010, formé probablement avec NH_4^+ à $m/z = 1195$ (Beißmann et al., 2013). Le NH_4^+ serait probablement un résidu de la phase mobile en ESI (-) où le NH_3 était utilisé. Selon les proportions, nous pouvons déduire que les signaux des blancs restent faibles le long de l'analyse, que l'intensité du contrôle qualité ne dérive pas et que le pH de la phase mobile n'influence pas sur les intensités du pic à $m/z = 1195$. Cependant, la répétabilité est meilleure à pH acide.

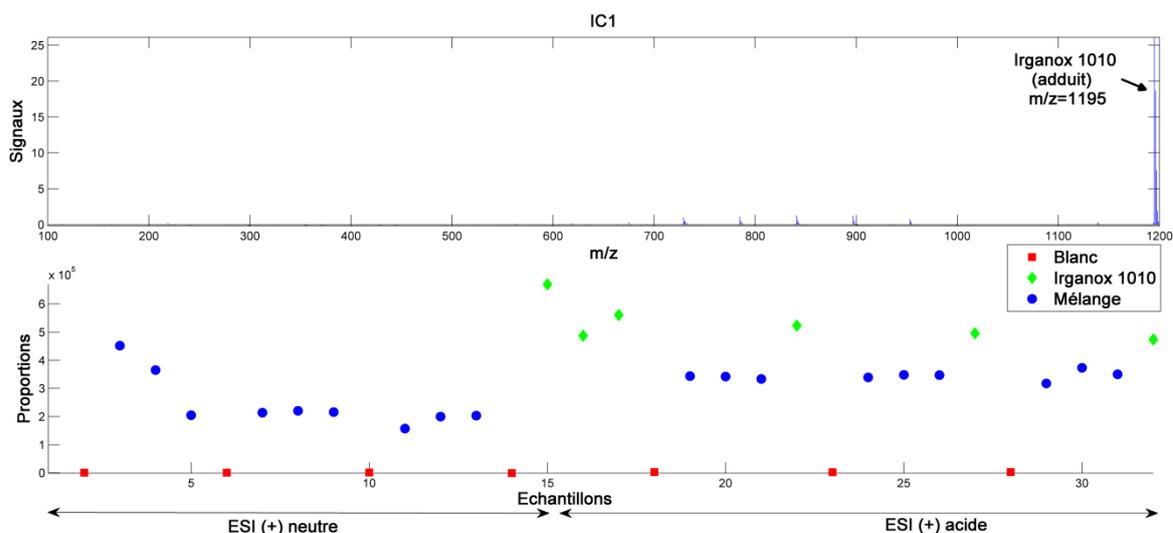


Figure 3-31 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (+).

IC2 (**figure 3-32**) a permis d'extraire les signaux correspondant aux additifs suivants: Uvitex OB, Tinuvin 770 et Irgafos 168. Les proportions correspondant aux mélanges sont légèrement plus élevées à un pH acide, où une meilleure répétabilité est aussi obtenue.

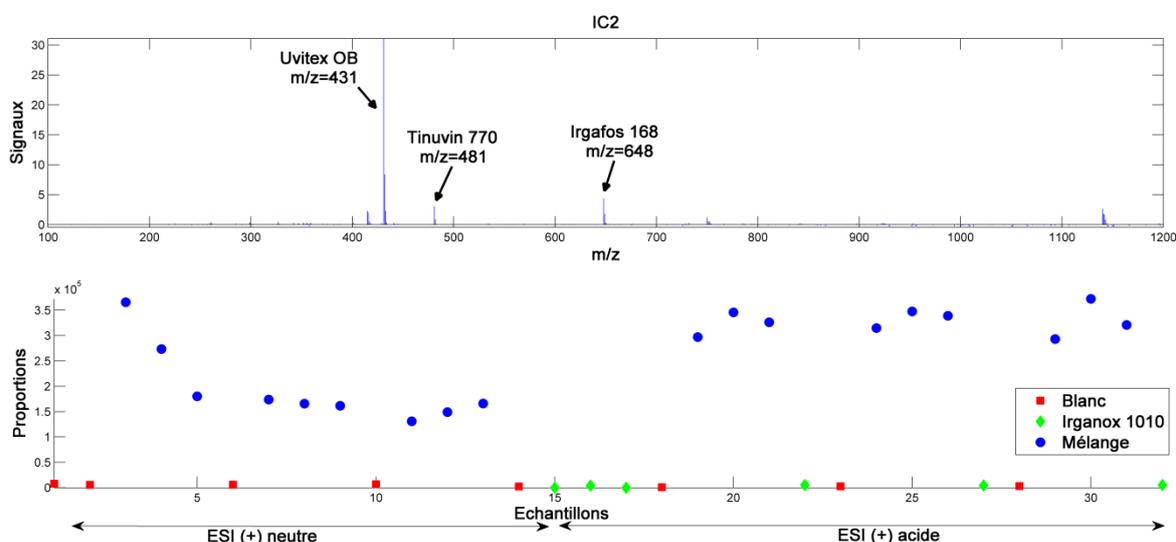


Figure 3-32 : Signaux extraits par IC2 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (+).

IC3 (**figure 3-33**) a permis d'extraire le signal correspondant au Tinuvin 770, ainsi que d'autres m/z non identifiés. Les conclusions résultantes de l'analyse des proportions confirment qu'une meilleure répétabilité est obtenue en milieu acide.

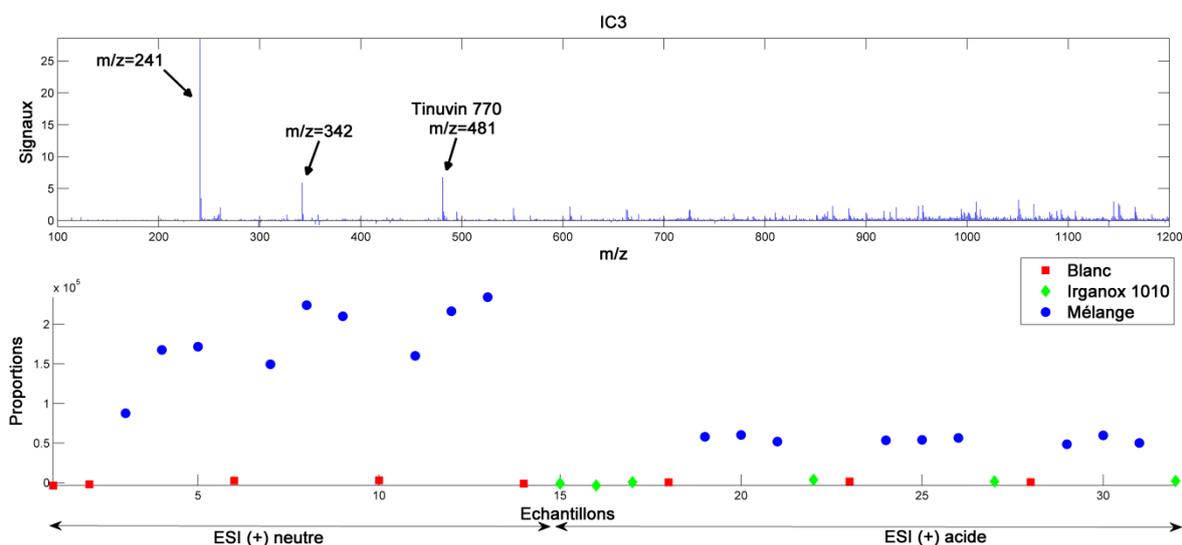


Figure 3-33 : Signaux extraits par IC3 et proportions des spectres correspondant aux blancs, contrôles qualités (Irganox 1010) et mélanges standards d'additifs analysés en ESI (+).

En conclusion de ces travaux, nous avons pu confirmer que les signaux des blancs restent faibles et nos signaux ne dérivent pas le long des séquences d'analyse. Nous avons pu montrer que des analyses réalisées avec un acide en mode positif et une base en mode négatif

sont plus répétables que celles réalisées en milieu neutre. Toutefois, au niveau de l'intensité des signaux, aucune amélioration marquée n'a été constatée. Finalement, les conditions d'analyse retenues dans la suite du travail sont d'ajouter un acide en mode ESI (+) et une base en mode ESI (-).

- Discussion concernant l'influence du pH de la phase mobile

Un grande partie des travaux d'analyse d'additifs de polymères par LC-MS utilisent des phases mobiles acides en ESI (+) et basiques en ESI (-) (revoir **tableau 1-12**), afin d'amorcer l'ionisation et par conséquent augmenter le nombre de substances détectées et/ou les intensités des signaux. Dans notre cas, la seule amélioration marquée a été constatée au niveau de la répétabilité des analyses. Cette observation a été signalée par Gallart-Ayala et al. (Gallart-Ayala, Moyano, & Galceran, 2010, 2011). Nous allons considérer le cas de l'Irganox 1010 pour discuter l'influence du pH. En effet, cette molécule est détectée en mode négatif du fait de la présence des fonctions hydroxyles (-OH) pouvant perdre un proton et devenir chargées négativement (-O⁻). En mode positif, la formation d'adduit est favorisée par rapport à la protonation des fonctions (-OH) ayant des pKa aux alentours de -5. D'après la **figure 3-34**, nous pouvons remarquer que les pKa des fonctions hydroxyles de l'Irganox 1010 sont tous aux alentours de 10-11. Par conséquent, un pH plutôt basique favorisera la déprotonation, par suite l'obtention d'une structure chargée négativement, plus facilement détectable en ESI (-). La structure qui sera détectée en ESI (-), en d'autres terme l'ion (M - H)⁻, sera le résultat de la déprotonation de la fonction hydroxyle ayant le pKa le plus faible : 10,15.

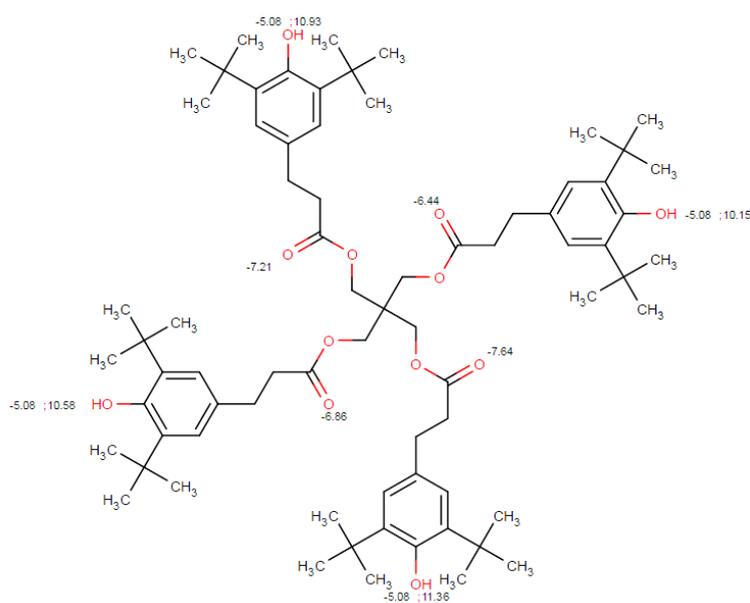


Figure 3-34 : Les pKa des différentes fonctions chimiques de l'Irganox 1010 (www.chemicalize.org/structure/#!mol=irganox+1010&source=fp).

1.1.3.3. Analyse des composés non-volatils dans les PE par FIA-LC-ESI-MS

Suite à la mise au point des conditions expérimentales de la méthode FIA-LC-ESI-MS, dans les deux modes ESI (-) et ESI (+), nous avons procédé à l'analyse des extraits de p-FCMs, soit le PEHD (granulés, boîtes Rabih et boîtes Polypro), PEBD (sacs pour pain libanais) (revoir **tableau 2-1**). Trois extractions Soxhlet ont été effectuées pour chaque échantillon. Chaque extrait a été injecté trois fois selon la méthode FIA-LC-ESI-MS. Des blancs ont été régulièrement injectés, ainsi que des étalons de contrôle de la qualité, en adoptant les mêmes séquences d'analyse que celles mises au point dans la partie précédente.

Les injections ont été effectuées en mode ESI (+) et ESI (-). La collection spectrale était ensuite divisée entre deux matrices : l'une regroupant les spectres de masse obtenus en mode (-) et l'autre ceux obtenus en modes (+). Elles avaient les mêmes dimensions :

- 45 lignes : granulés (PEHD), boîtes Rabih (PEHD), boîtes Polypro (PEHD) et sacs (PEBD), avec 3 répétitions d'extraction pour chacun et 3 répétitions d'injection pour chaque extrait ($4 \times 3 \times 3 = 36$), un blanc d'analyse injecté 3 fois ainsi qu'un blanc injecté 6 fois régulièrement entre chaque type d'échantillon.
- 1101 colonnes : correspondant aux m/z entre 100 et 1200 avec une résolution de 1.

Suite à des tests préliminaires, nous avons décidé de supprimer les spectres de masses correspondant aux contrôles qualité des matrices. L'ICA a été ensuite appliquée sur chacune des matrices. Premièrement, nous allons présenter les résultats obtenus pour la matrice ESI (-).

La **figure 3-35** représente les spectres bruts des différents extraits et les blancs en ESI (-).

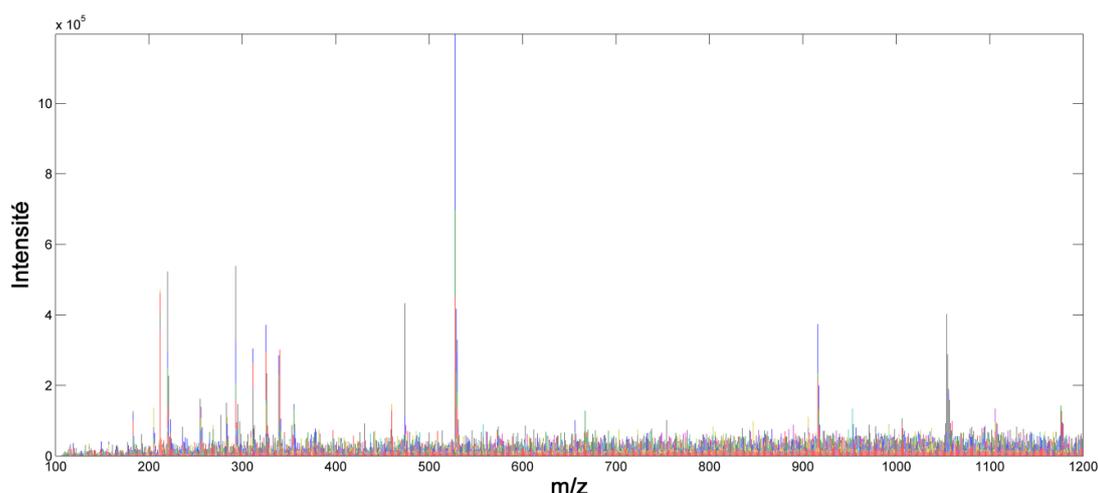


Figure 3-35 : Spectres de masse des extraits de PEHD, PEBD et des blancs analysés en ESI (-).

Suite à l'application de la procédure ICA_by_blocks, 3 ICs ont présenté une bonne corrélation entre les deux blocs (**figure 3-36, annexe 3.1-c**). Suit à l'application d'une ICA à

3 ICs sur la matrice ESI (-), 2 ICs qui sont IC1 et IC3, ont été sélectionnées comme étant les plus informatives. Elles sont représentées respectivement dans les **figures 3-37** et **3-38**.

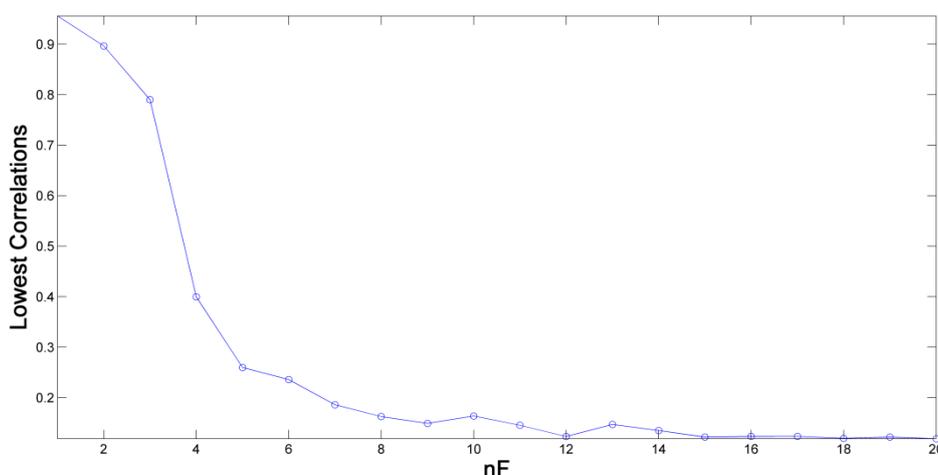


Figure 3-36 : « Lowest correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks.

IC1 a permis de mettre en évidence 6 m/z discriminantes (**figure 3-37**). Les $m/z = 474$, 528, 916 et 1176 correspondent probablement aux produits de fragmentation suivants : l'Irganox 1076 avec un groupement tert-butyle clivé ($C_{31}H_{54}O_3$), l'Irganox 1076 avec un groupe hydroxyle oxydé ($C_{35}H_{60}O_3$), l'Irganox 1010 avec un groupe ester hydrolysé ($C_{56}H_{84}O_{10}$) et l'ion moléculaire de l'Irganox 1010 (Beißmann et al., 2013). En consultant les proportions, nous remarquons que les additifs identifiés sont particulièrement présents dans les échantillons de PEHD-Rabih, du fait de leur discrimination claire parmi les autres échantillons. Toutefois, ils contiennent probablement moins de Chimassorb 81 ayant un signal négatif à $m/z = 325$.

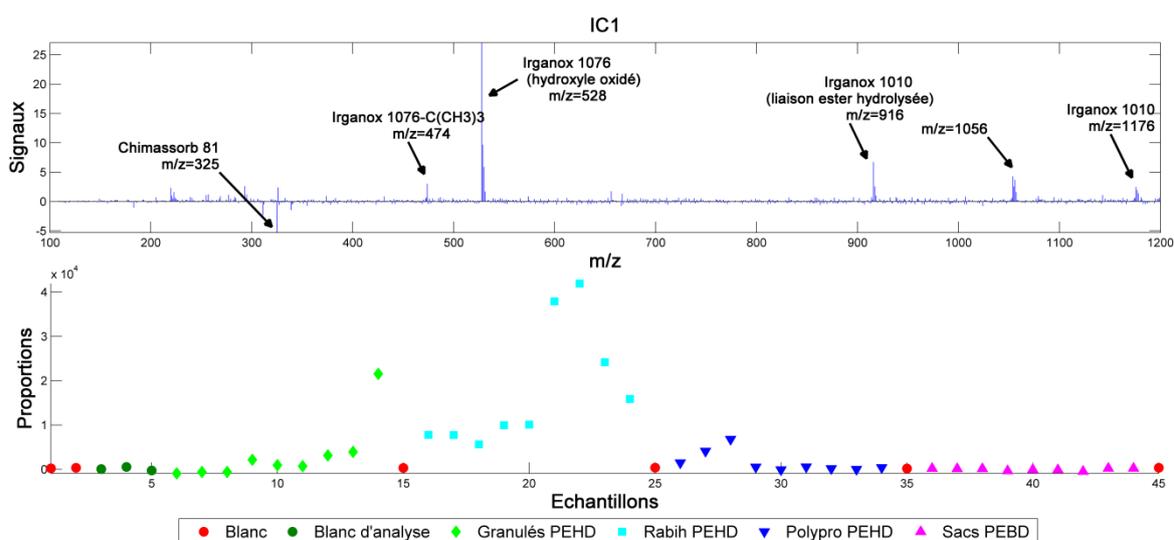


Figure 3-37 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (-).

Les proportions de l'IC3 (**figure 3-38**) montrent une discrimination des granulés-PEHD et des boîtes Rabih-PEHD. Cette discrimination est due à un certain nombre de signaux extraits par IC3, parmi lesquels nous avons identifié les signaux à m/z : 220, 325, 474 et 530 qui correspondent probablement aux ions suivants, respectivement : 2,6-Di-tert-butyl-4-méthylphénol ($C_{15}H_{24}O$: indicatif de la présence d'antioxydants phénoliques), l'ion moléculaire du Chimassorb 81 ($C_{21}H_{26}O_3$), l'Irganox 1076 avec un groupement tert-butyle clivé ($C_{31}H_{54}O_3$) et l'ion moléculaire de l'Irganox 1076 ($C_{35}H_{62}O_3$).

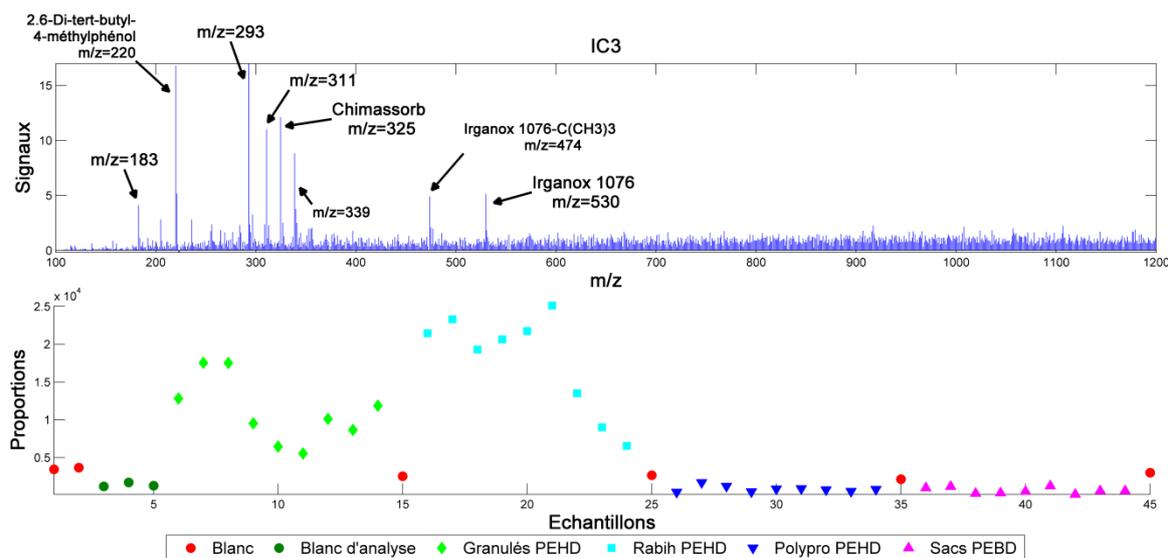


Figure 3-38 : Signaux extraits par IC3 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (-).

Dans un deuxième temps, nous avons traité la matrice regroupant les spectres obtenus en ESI (+), ayant les mêmes dimensions que la matrice ESI (-) : 45×1101 . La **figure 3-39** regroupe les spectres de masse bruts des extraits ainsi que des blancs.

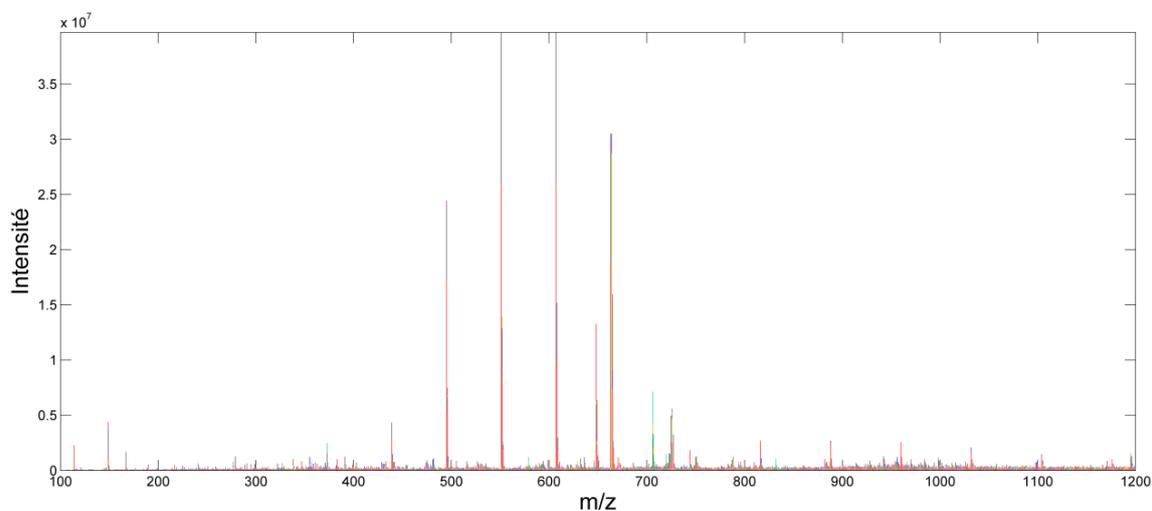


Figure 3-39 : Spectres de masse des extraits de PEHD, PEBD et des blancs analysés en ESI (+).

En appliquant ICA_by_blocks, le nombre optimal de composantes indépendantes était fixé à 5 (**figure 3-40, annexe 3.1-d**). Parmi les 5 ICs calculées, nous avons choisi de représenter 3, qui sont IC1, IC4 et IC5, respectivement dans les **figures 3-41, 3-43 et 3-44**, étant donné qu'elles représentaient des informations pertinentes par rapport aux objectifs de l'étude.

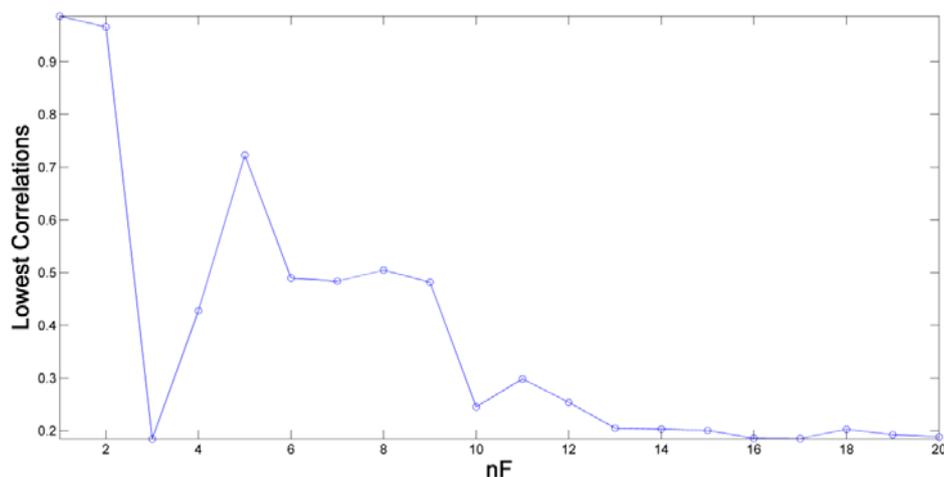


Figure 3-40 : « Lowest Correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks.

IC1 (**figure 3-41**) montre une discrimination très claire des échantillons PEHD-Rabih. Dans une tentative d'identification des signaux responsables de cette discrimination, nous avons pu attribuer les m/z : 495, 551, 607 et 663, à des produits de fragmentation de l'Irgafos 168 (Klampfl, 2013). Cette identification a été confirmée par comparaison au spectre d'infusion de l'Irgafos 168 standard (**figure 3-42**). IC2 et IC3 ont discriminé le même échantillon, par l'implication des ions correspondant aussi à l'Irgafos 168 oxydé ($C_{42}H_{63}O_4P$) à m/z 663, ainsi que l'ion moléculaire de l'Irgafos 168 ($C_{42}H_{63}O_3P$) à m/z 648.

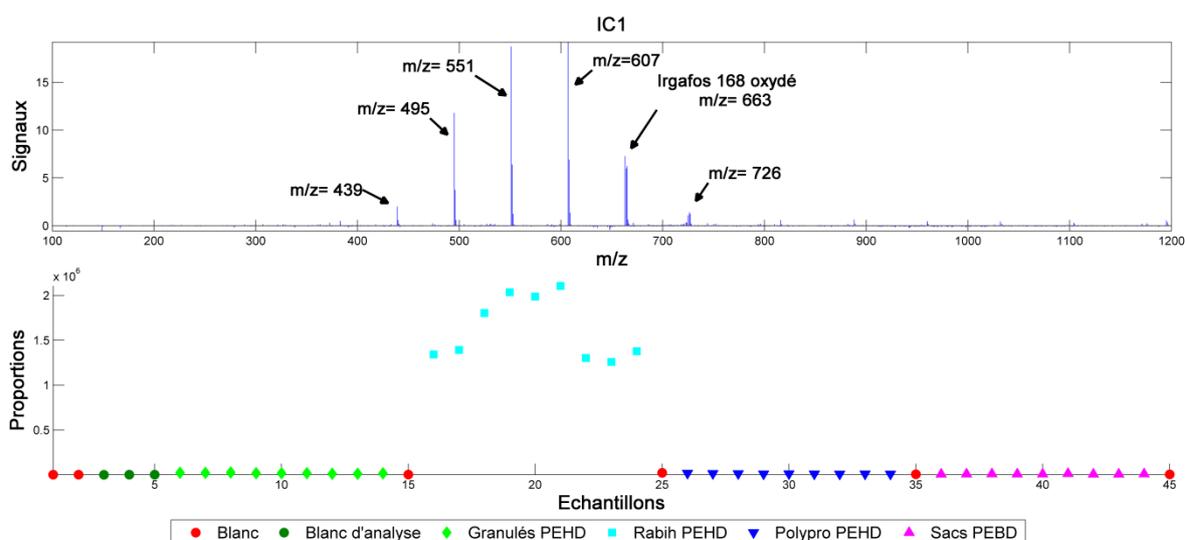


Figure 3-41 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (+).

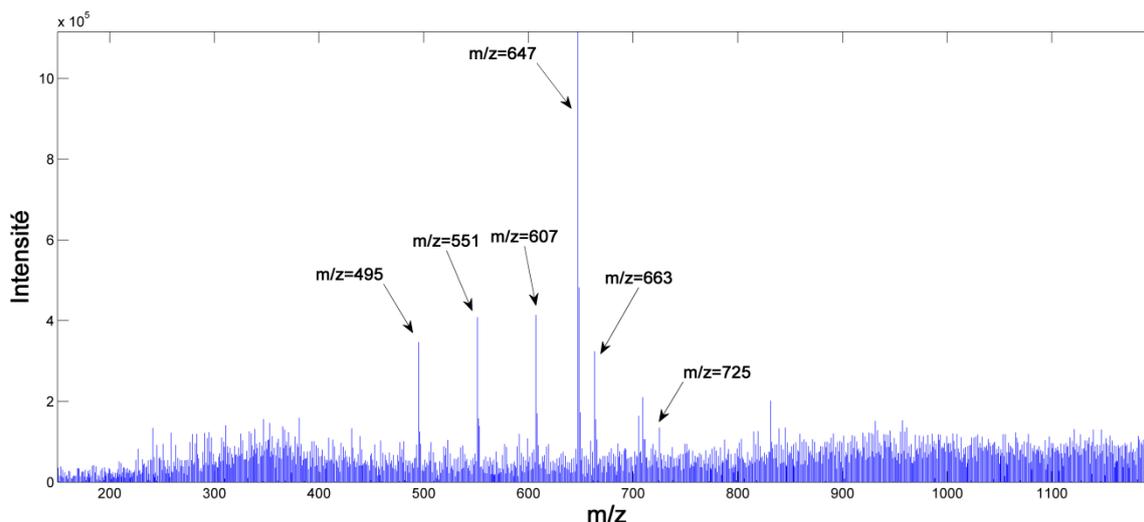


Figure 3-42 : Spectre d'infusion de l'Irgafos 168 en ESI (+).

Les proportions selon IC4 (**figure 3-43**), discriminent les granulés-PEHD et les boîtes Rabih-PEHD parmi les autres extraits. L'intensité la plus élevée parmi les m/z discriminantes correspond à $m/z = 149$. Cette masse est caractéristique des phtalates, ce qui nous conduit à suspecter la présence de ces composés dans les p-FCMs en question.

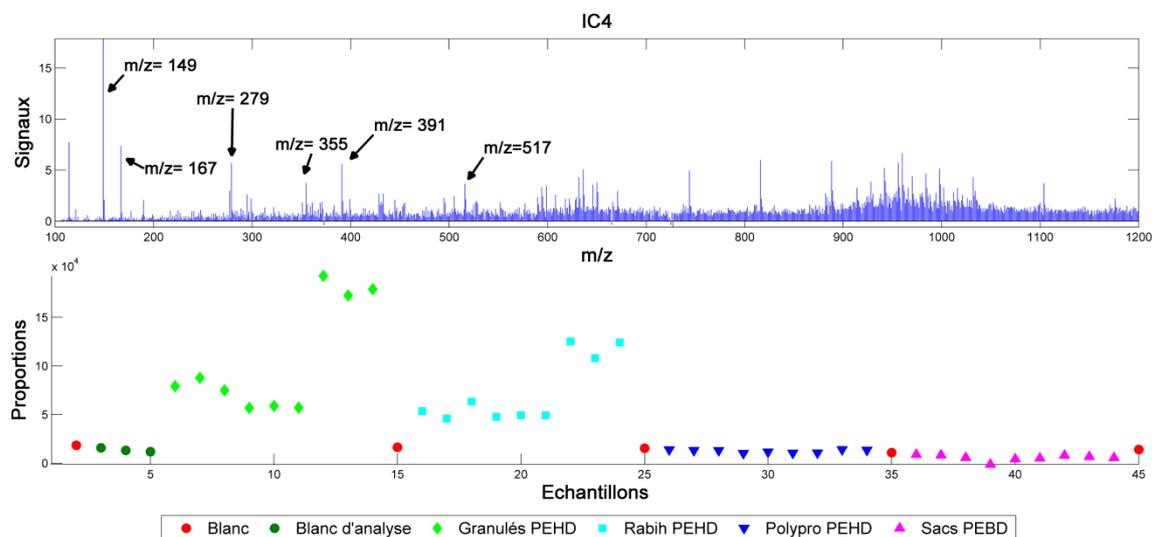


Figure 3-43 : Signaux extraits par IC4 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (+).

Selon les proportions sur IC5 (**figure 3-44**), nous pouvons remarquer la discrimination des sacs de pain libanais en PEBD. Aucun des rapports m/z responsables de la discrimination n'a permis d'effectuer une identification des molécules impliquées.

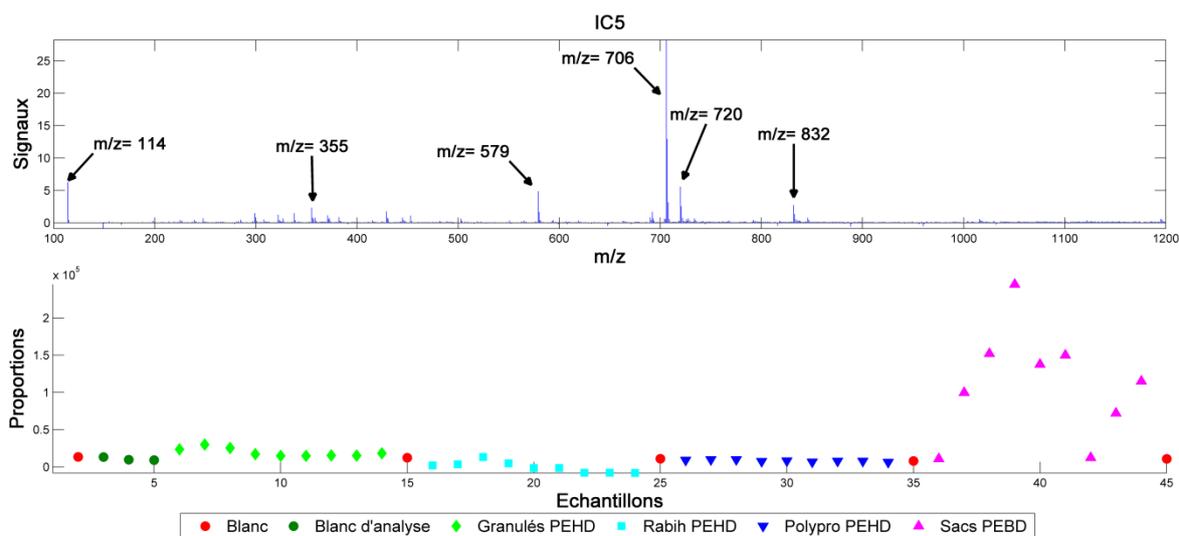


Figure 3-44 : Signaux extraits par IC5 et proportions des spectres correspondant aux blancs et aux extraits de p-FCMs analysés en ESI (+).

- Discussion concernant l'approche FIA-LC-ESI-MS couplée à l'ICA

L'identification des composés non-volatils responsables de la discrimination des p-FCMs par FIA-LC-ESI-MS n'était pas une tâche simple à cause de l'absence d'une base de données spectrale en LC-MS, comme celle existant en GC-MS. Toutefois, plusieurs IAS ont pu être identifiées par comparaisons entre les m/z mis en évidence par ICA et les masses des molécules en question. Ces IAS regroupaient principalement la famille des antioxydants : les Irganox et les Irgafos ainsi que le Chimassorb 81, qui sont communément utilisés dans les formulations des polyoléfinés et qui ont été identifiés dans les PE par LC-MS (Block et al., 2006; Carlsson et al., 2001). Le **tableau 3-5** récapitule les tentatives d'identification en fonction de chaque p-FCM analysé.

Tableau 3-5 : Tentatives d'identification des IAS dans les p-FCMs analysés.

p-FCM	IAS identifiées en mode ESI (-)	IAS identifiées en mode ESI (+)
Granulés PEHD	Irganox 1076, Chimassorb 81	-
Rabih PEHD	Irganox 1010, 1076, Chimassorb 81	Irgafos 168
Polypro PEHD	-	-
Sacs PEBD	-	-

Parmi les p-FCMs analysés, les échantillons Rabih-PEHD apparaissent comme les plus discriminés, quel que soit le mode d'ionisation. Ces échantillons auraient probablement une composition particulière en IAS et NIAS. Ils seraient probablement formulés avec des quantités excessives d'IAS, ou bien contiennent des NIAS. En effet, de nombreux m/z n'ont pas pu être identifiés. Ils pourraient correspondre à des IAS ou bien des NIAS. L'une des solutions pouvant être envisagée pour identifier les substances correspondant à ces m/z

consisterait à travailler avec un spectromètre de masse à très haute résolution, permettant ainsi d'effectuer des identifications par comparaisons massiques. Initialement, nous avons envisagé de confirmer nos identifications en comparant avec des spectres de masse des additifs standards. Cependant, cette comparaison s'est avérée impossible du fait de la présence de l'effet matrice dans le cas où les extraits sont injectés, ce qui modifie fortement l'empreinte spectrale.

Dans le cas des extraits de p-FCMs, nous constatons que les proportions présentent une dispersion plus importante que celle observée pour les analyses des mélanges standards. Une certaine variabilité pourrait être due à la préparation de l'échantillon (extraction Soxhlet, évaporation à sec, changement de solvant). Toutefois, l'effet matrice serait certainement impliqué engendrant une non-reproductibilité des ionisations en LC-MS (Koster et al., 2014; Patel, 2011; Picó, Blasco, & Font, 2004).

Un autre biais de l'approche peut être lié au mode d'ionisation utilisé. En effet, les m/z apparaissant dans les spectres de masses peuvent correspondre à des produits de dégradation de l'additif, générés au cours des procédés industriels « en amont » de l'analyse, mais aussi à des produits de fragmentation dans la source ESI. Afin de s'affranchir de cette difficulté, l'utilisation des sources d'ionisation telles que l'APCI ou l'APPI, permettraient d'obtenir juste les ions moléculaires des espèces initialement présentes dans le matériau. En outre, ces sources permettraient de détecter une plus large gamme de substances allant vers les moyennes et les faibles polarités, étant donné que l'ESI est plutôt spécifique aux composés à polarité relativement élevée (Himmelsbach et al., 2009).

1.2. Méthodologies analytiques basées sur l'analyse directe du p-FCM

Les méthodologies analytiques basées sur l'extraction du p-FCM sont généralement des approches complexes et laborieuses. Dans le paragraphe précédent, nous avons essayé de simplifier au maximum ces approches, que ce soit au niveau de la préparation des échantillons (HS-SPME), de l'analyse (FIA-LC-MS) ou bien au niveau du traitement du signal afin d'extraire l'information pertinente (PCA, ICA, CCSWA). Toutefois, il existe d'autres approches analytiques qui permettent d'analyser les p-FCMs d'une façon encore plus simple et surtout plus rapide : c'est les techniques d'analyse directe du matériau plastique. Parmi ces techniques, nous avons choisi d'utiliser la spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), étant donné qu'elle assure les critères de simplicité, de rapidité, de non-

destructivité et d'accessibilité aux laboratoires surtout ceux des industries agro-alimentaires (IAA).

Deux objectifs principaux étaient fixés dans le cadre de cette partie :

- Développement d'une méthode permettant l'identification et la quantification des plastifiants (IAS) dans le PLA.
- Développement d'une méthode permettant la séparation entre les matériaux d'emballage en plastique en vue de leur recyclage.

1.2.1. Identification et quantification des plastifiants dans le PLA par ATR-MIR couplée à l'ICA

Le PLA figure parmi les polymères biosourcés les plus prometteurs en tant qu'alternative aux polymères pétrosourcés (revoir paragraphe 1.2.4 du **chapitre 1**). Il assure de nombreux avantages, parmi lesquels nous citons : la nature biosourcée, la compostabilité, la transparence, l'imprimabilité etc. Ses propriétés mécaniques sont assez satisfaisantes. Toutefois, sa faible élongation à la rupture constitue un facteur limitant pour ses applications, surtout dans le secteur des emballages alimentaires. L'une des solutions envisagées consiste à plastifier le PLA à des concentrations de plastifiants pouvant atteindre 20% en masse. Les principaux plastifiants utilisés appartiennent aux familles suivantes : les citrates, tels que l'acétylcitrate de tributyle (ATBC) (Baiardo et al., 2003; Courgneau, Domenek, Guinault, Avérous, & Ducruet, 2011; Murariu, Da Silva Ferreira, Alexandre, & Dubois, 2008), les adipates, tels que l'adipate de dioctyle (DOA) (Martino, Jiménez, & Ruseckaite, 2009), le polyéthylène glycol (PEG) (Hu, Rogunova, Topolkaev, Hiltner, & Baer, 2003; Li & Huneault, 2007) ainsi qu'un nouveau plastifiant biosourcé, le Polysorb ID37™ : PID37.

Nous nous sommes intéressés à développer une méthodologie rapide, simple et accessible, permettant de discriminer entre les différentes formulations de PLA, selon le plastifiant utilisé, ainsi que de quantifier ces plastifiants directement dans les films, sans aucune préparation antérieure. Cette méthodologie pourrait avoir nombreuses applications dans les domaines exigeant des contrôles des identités et des taux de plastifiants dans le PLA comme celui de la sécurité des p-FCMs.

Pour ce faire, une série de films PLA a été formulée dans nos laboratoires, en utilisant une extrudeuse bi-vis co-rotative. Les différents plastifiants (ATBC, DOA, PEG, PID37) ont été incorporés à différentes concentrations allant de 5 jusqu'à 20%. Ensuite, les films plastifiés et thermocompressés ainsi qu'un film de référence (0% en plastifiants), étaient analysés par

ATR-MIR (spectromètre Vector 33 de Bruker), chacun pour 6 répétitions à différents endroits de leurs surfaces. Notre collection spectrale regroupait ainsi : 1 film PLA référence (0% plastifiant) \times 6 répétitions + 4 formulations (ATBC, DOA, PEG, PID37) \times 4 niveaux de concentrations pour chacune (5, 10, 15, 20%) \times 6 répétitions, soit un total de 102 spectres.

Deux autres séries de films PLA ont été ensuite analysées pour confirmer les modèles qualitatifs et quantitatifs établis. La première série regroupait 5 films PLA formulés chacun avec les 5 types de plastifiants considérés dans cette étude. Chaque film a été analysé 6 fois, produisant ainsi un ensemble de 30 spectres, qui ont servis à tester le modèle qualitatif. La deuxième série regroupait deux films PLA formulés avec de l'ATBC et du PEG, à des concentrations connues. Les spectres correspondants ont été utilisés pour confirmer les modèles quantitatifs. Des films tests n'ont pas pu être obtenus avec le DOA et le PID37TM dû à des contraintes logistiques.

Dans ce qui suit, nous présenterons en premier les résultats correspondant à l'établissement du modèle qualitatif assurant la discrimination entre les différentes formulations de PLA, pour ensuite passer aux résultats de la quantification individuelle de chaque plastifiant.

1.2.1.1. Identification des plastifiants dans les films PLA

La globalité de la collection spectrale était considérée pour cette étape : matrice (102×3527), regroupant les empreintes spectrales globales. Toutefois, suite à des tests préliminaires, nous avons décidé de supprimer la bande résiduelle du CO₂ de tous les spectres. Par conséquent, la matrice finale réduite avait les dimensions suivantes : 102×3370 . Un prétraitement SNV a été ensuite effectué, permettant de réduire les variabilités globales non-significatives et par la suite d'obtenir les spectres représentés dans la **figure 3-45**.

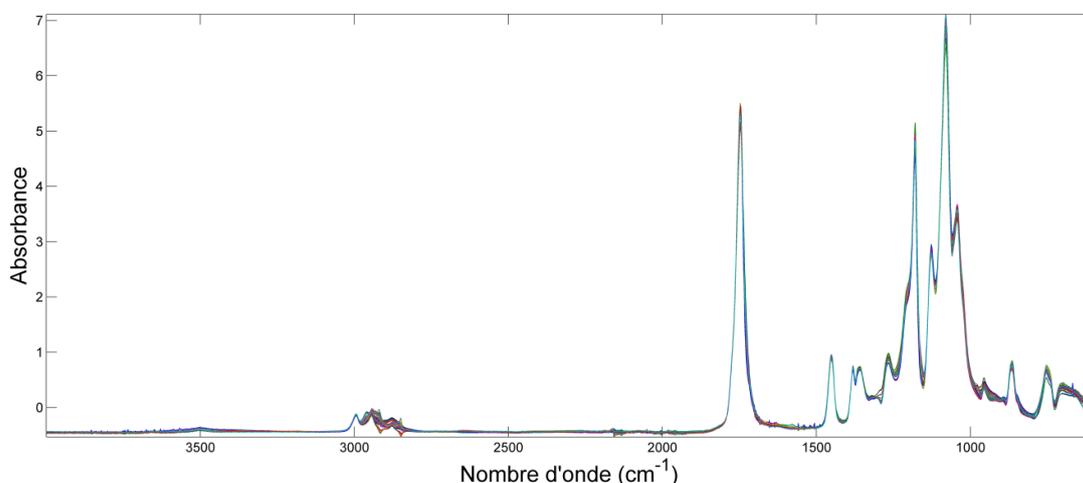


Figure 3-45 : Spectres ATR-MIR de tous les films PLA après SNV.

En inspectant visuellement les spectres (**figure 3-45**), nous pouvons très difficilement déceler des différences pouvant être induites par les différents plastifiants utilisés. Pour pouvoir discriminer entre ces signaux, nous avons eu recours à l'ICA.

Dans une première étape, ICA_by_blocks et Random_ICA étaient appliquées pour la détermination du nombre optimal d'ICs. D'après les résultats obtenus par ICA_by_blocks (**figure 3-46, annexe 3.2-a**), nous constatons que le nombre optimal d'ICs est clairement égal à 11, assurant des corrélations supérieures à 0,9. Les résultats obtenus par Random_ICA (**figure 3-47, annexe 3.2-b**) confirment de loin cette valeur. Il est à noter qu'avec ICA_by_blocks, la construction des deux blocs était effectuée selon la méthode « Venetian Blind », permettant d'obtenir deux blocs représentatifs de la matrice initiale. Par contre, dans Random_ICA, 20 couples de blocs étaient construits au hasard, option « Random ».

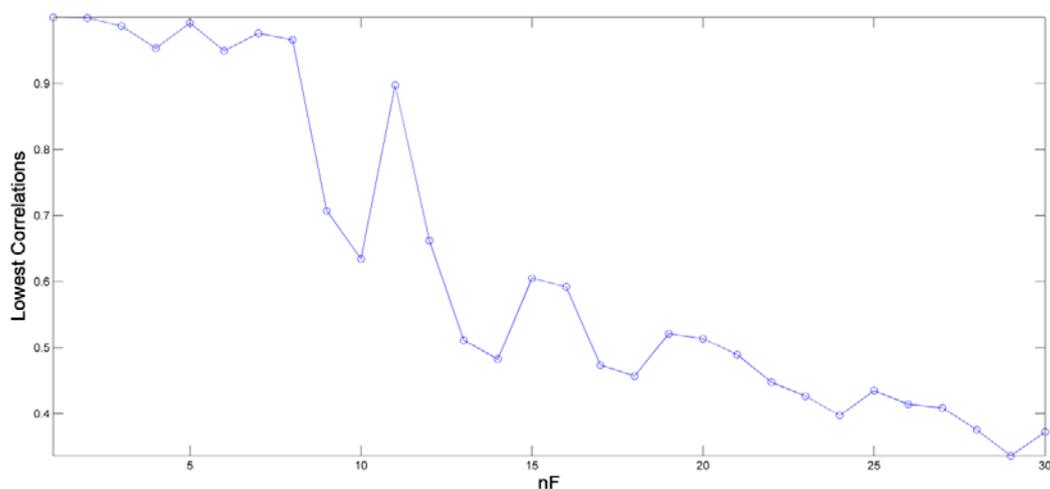


Figure 3-46 : « Lowest correlations » entre les ICs extraites des 2 blocs par la méthode ICA_by_blocks.

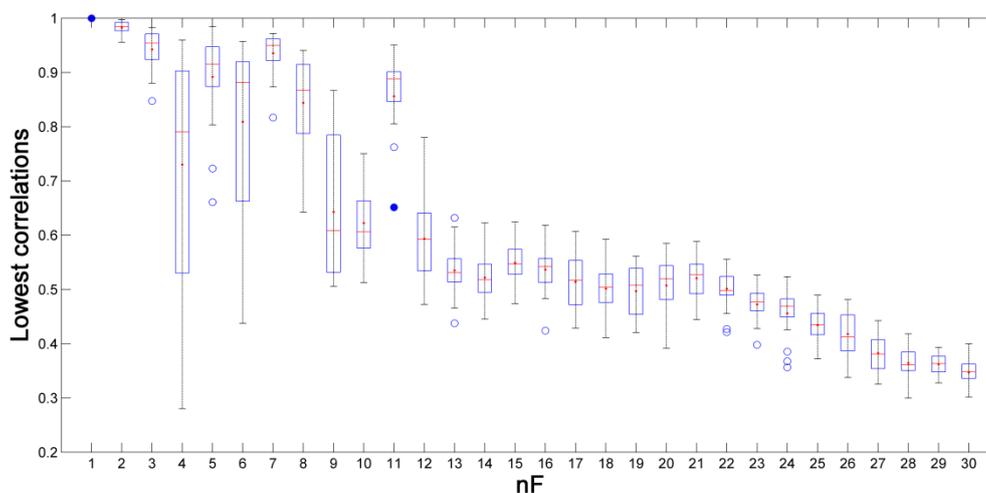


Figure 3-47 : Représentation « Boxplot » des corrélations entre les ICs extraites de 20 différents couples de blocs par la méthode Random_ICA.

Suite à la détermination du nombre optimal d'ICs, une ICA à 11 ICs a été effectuée sur la matrice (102×3370). Pour répondre à notre objectif principal soit la discrimination entre les différentes formulations de PLA-plastifié, nous avons tracé toutes les figures possibles, représentant toutes les combinaisons entre les 11 ICs extraites. L'une d'elles a permis de visualiser clairement la discrimination attendue. Elle consistait à représenter les proportions sur IC8 en fonction de celles sur IC6 (**figure 3-48**).

En considérant les proportions de tous les films PLA (**figure 3-48**), nous pouvons clairement remarquer que les échantillons, correspondant à chaque type de formulation, se dispersent sur un axe bien discriminé, dans l'espace formé par IC6 et IC8. Nous nous attendions dans cette étape à obtenir des groupes de proportions plus compacts, établis par type de plastifiant. Toutefois, nous constatons que les échantillons se dispersent sur quatre axes discriminés, et que les proportions évoluent en fonction des concentrations croissantes des plastifiants, et pour chaque formulation considérée.

En conséquence, nous pouvons déduire que la nature du plastifiant ainsi que sa concentration sont responsables simultanément des discriminations obtenues. En outre, les différents axes mis en évidence ont pour point de convergence les proportions correspondant aux films de référence (0% plastifiant), confirmant ainsi l'implication de l'effet de la concentration dans la discrimination.

L'implication de la concentration avec la nature du plastifiant dans les discriminations soulignées constitue un atout pour l'approche développée, du fait que les concentrations testées couvrent la totalité de la gamme de concentration habituellement utilisée pour la plastification du PLA.

En outre, nous pouvons remarquer que les axes correspondant aux PLA formulés avec les plastifiants ayant des structures chimiques voisines, se rapprochent et présentent des directions similaires dans l'espace IC8 vs IC6. Ce comportement est surtout mis en évidence dans le cas de l'ATBC et du DOA qui contiennent des fonctions esters dans leurs structures (citrates : ATBC, adipates : DOA). Les PLA, formulés avec le PID37TM et le PEG, se dispersent suivant des directions différentes et mêmes opposées comme pour les PLA formulés avec le PEG.

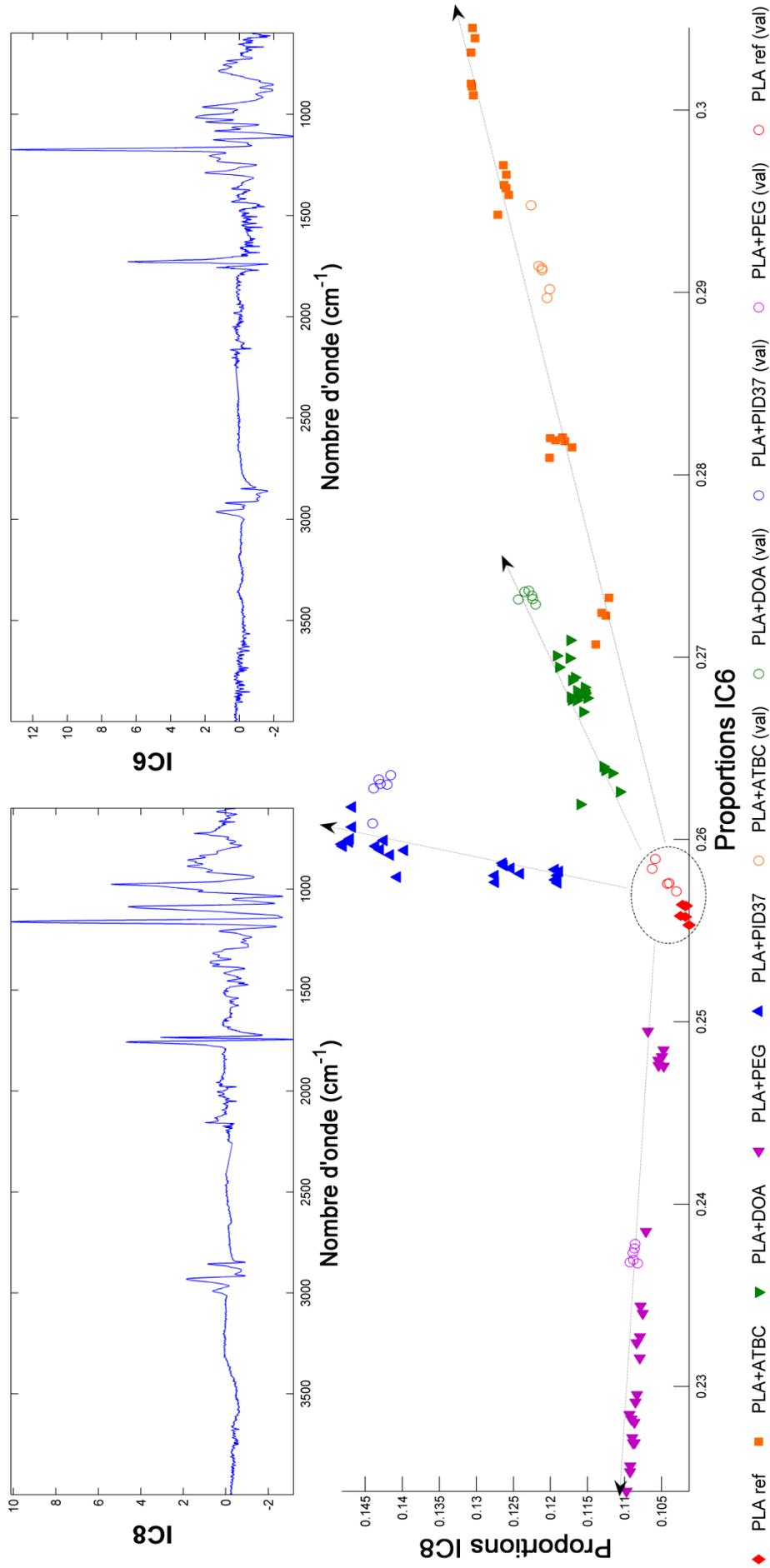


Figure 3-48 : Proportions des films-PLA sur IC8 en fonction de leurs proportions sur IC6 ainsi que les signaux correspondants.

Afin de mieux comprendre l'origine des discriminations obtenues en fonction du type de plastifiant et de sa concentration, nous nous sommes intéressés aux signaux extraits par IC6 et IC8 (**figure 3-48**). Nous avons regroupé les bandes MIR correspondant à un PLA non plastifié (film de référence) (**tableau 3-6**), qui nous serviront comme points de repère pour toutes les interprétations suivantes.

Tableau 3-6 : Pics et bandes majoritaires dans le spectre MIR du PLA non plastifié [adaptés de (Auras, Harte, & Selke, 2004)].

Position du pic MIR (cm ⁻¹)	Attribution
2995 - 2944 - 2920-2849	Élongation sym. et antisym. : -C-H (-CH- et CH ₃)
1746	Élongation : -C=O
1451	Déformation : -CH ₃
1381 (sym)-1361(antisym)	Déformation : -CH-
1266	-
1180-1127-1080	Élongation : -C-O-
1043	Déformation : -OH
956	Déformation (rotation) : -CH ₃
866	Élongation : -C-C-
754	-

Nous pouvons remarquer qu'IC6 sépare principalement les échantillons formulés avec le DOA avec des proportions qui augmentent de 0,262 jusqu'à 0,271 et l'ATBC avec des proportions qui augmentent de 0,271 jusqu'à 0,305, de ceux formulés avec le PEG dont les proportions diminuent de 0,249 jusqu'à 0,224. Les PLA formulés avec le PID37™, n'étant pas concernés par la discrimination selon IC6, ont des proportions aux alentours de 0,259. Les signaux MIR impliqués dans cette séparation sont ceux regroupés dans le **tableau 3-7**.

Tableau 3-7 : Signaux MIR responsables de la discrimination des films PLA selon IC6.

IC	Position du pic discriminant (cm ⁻¹)	Contribution
IC6	2964-2921	+
	2862	-
	1758 - 1729	+
	1290	+
	1176	+
	1110	-

Les signaux ayant des contributions positives sont plus intenses dans les PLA formulés avec des concentrations croissantes en DOA et en ATBC, avec une évolution plus marquée dans le cas de l'ATBC et pour les bandes à 1729 et 1176 cm⁻¹ qui sont les plus concernées. Les intensités de ces mêmes bandes diminuent pour les PLA avec des concentrations croissantes en PEG. A l'opposé, les signaux ayant des contributions négatives sont plus intenses dans les PLA formulés avec des concentrations croissantes en PEG. Dans ce qui suit, nous présenterons une discussion concernant les identités de ces bandes MIR :

- Les bandes à 1758 à 1729 cm^{-1} coïncident avec la région de la vibration de la liaison -C=O. En comparant avec les positions de cette bande dans les spectres du PLA-référence (1745 cm^{-1}), de l'ATBC (1736 cm^{-1}) et du DOA (1733 cm^{-1}), nous pouvons constater que nous assistons à des déplacements de bandes (Shift) et/ou à une apparition de nouvelles. Des déplacement de bandes du polymère dus à la présence des plastifiants ont été également reportés dans la littérature, principalement dans les études menées sur la plastification du PVC (González and Fernández-Berridi, 2008, 2006).
- La bande vers 1176 cm^{-1} coïncide avec la zone de la vibration de la liaison -C-O-. En comparant sa position avec celles du PLA référence (1180 cm^{-1}), de l'ATBC (1177 cm^{-1}) et du DOA (1169 cm^{-1}), nous pouvons constater que nous assistons au même phénomène que celui décrit pour la liaison -C=O, induit par l'ajout de l'ATBC et du DOA dans le PLA.

Le déplacement des bandes MIR, montré par IC6, est probablement dû à deux phénomènes caractéristiques de la plastification des polymères :

- L'ajout d'un plastifiant augmente le volume libre moyen au sein de la structure polymérique et réduit les interactions polymère-polymère. Par conséquence, les chaînes macromoléculaires auront plus de facilité de déplacement ce qui réduit leurs énergies de vibration.
- L'ajout d'un plastifiant miscible dans le polymère induit l'établissement de liaisons polymère-plastifiant, du type dipôle-dipôle par exemple, perturbant ainsi les énergies de vibration des liaisons des chaînes macromoléculaires ainsi que celles du plastifiant.

D'après leurs proportions décroissantes sur IC6, nous constatons que les intensités des bandes à contributions positives diminuent dans les PLA formulés avec le PEG. Cette diminution est probablement due aux réactions de transestérification pouvant avoir lieu entre le PEG (diol) et le PLA (ester) au niveau de la fonction ester (Courgneau et al., 2011; Hyon, Jamshidi, & Ikada, 1998; Lim, Auras, & Rubino, 2008). Cette réaction peut conduire à une diminution des masses molaires du PLA et par suite à la diminution de l'absorbance des bandes en question.

Les bandes à contributions négatives (2862 et 1110 cm^{-1}) correspondent probablement à des bandes spécifiques au plastifiant (PEG). Cela explique l'augmentation de leurs intensités dans les PLA formulés avec des concentrations croissantes en PEG. La position de ces bandes dans le signal IC6 est déplacée par rapport au spectre du PEG pur (**figure 3-49**), par conséquent aux phénomènes d'interactions PEG-PLA.

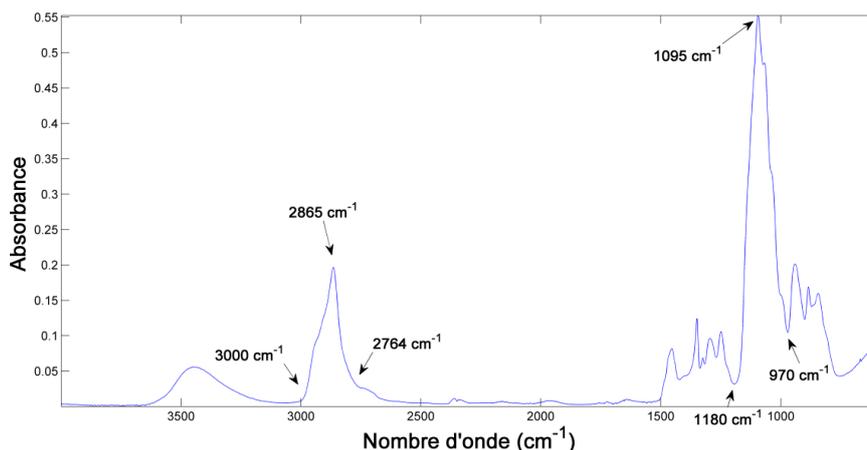


Figure 3-49 : Spectre MIR du PEG pur.

Nous constatons que les PLA plastifiés avec le PID37TM sont les plus séparés des autres films selon IC8. Cette discrimination est surtout due aux signaux MIR regroupés dans le **tableau 3-8**. Dans ce cas, nous remarquons l'implication de trois signaux spécifiques au PID37 et qui sont les bandes à 2932, 1162 et 977 cm⁻¹. Ces bandes se sont légèrement déplacées vers des énergies plus élevées que celles figurant dans le spectre MIR du PDI37 pur (**figure 3-50**), probablement du fait des interactions PLA-PID37TM.

Tableau 3-8 : Signaux MIR responsables de la discrimination des films PLA selon IC8.

IC	Position du pic discriminant (cm ⁻¹)	Contribution
IC8	2932	+
	1759-1736 (shift)	+
	1162	+
	1089	+
	977	+

En outre, nous pouvons remarquer l'implication importante du déplacement de la bande du groupement carbonyle (-C=O) dans la discrimination sur IC8 (shift dans la région 1759-1736 cm⁻¹), probablement dû à l'augmentation du volume libre ainsi que celle des interactions PLA-plastifiant.

En conclusion, nous avons constaté que les discriminations obtenues sont principalement dues à des pics spécifiques aux plastifiants comme ceux du PID37TM et du PEG. Dans ce cas, L'ICA a réussi à extraire ces bandes spécifiques qui se superposaient à celles du PLA. Elle a permis aussi de souligner l'influence de l'ajout des plastifiants sur les réactions de dégradation par transestérification du PLA dans le cas du PEG. Un troisième phénomène a été mis en relief, élucidant des déplacements des bandes MIR du PLA ainsi que celles des plastifiants, conséquemment à l'augmentation du volume libre ainsi qu'aux interactions PLA-

plastifiants. L'influence de la concentration des plastifiants a été mise en évidence, intervenant simultanément à la nature des plastifiants dans les discriminations obtenues.

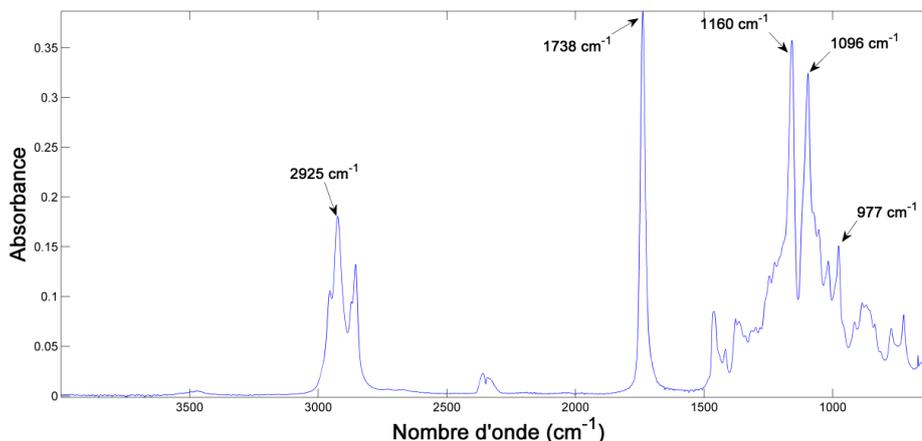


Figure 3-50 : Spectre du PID37™ pur.

Dans le but de confirmer les discriminations obtenues, des films de PLA de formulations connues étaient analysés par ATR-MIR. Les proportions correspondant à ces films étaient ensuite calculées en utilisant notre modèle ICA : $\mathbf{X} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$. La matrice S est fournie par le modèle; la matrice X est celle du lot de confirmation; la matrice A a pu être ainsi calculée par la relation : $\mathbf{A} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{S}^T \cdot (\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^T)^{-1}$. Les proportions obtenues sur IC6 et IC8 sont représentées par des cercles sur la **figure 3-48**. Nous pouvons remarquer que chaque film PLA de validation se positionne sur l'axe de discrimination correspondant à sa formulation, validant ainsi notre modèle ICA qualitatif ainsi que les discriminations obtenues. Par contre, d'un point quantitatif, notre modèle a dû être réévalué selon de nouvelles approches décrites dans le paragraphe suivant.

1.2.1.2. Quantification des plastifiants dans les films PLA

Nous avons montré précédemment qu'une certaine évolution des proportions était liée avec les concentrations de chaque plastifiant dans le PLA. Nous avons alors envisagé de construire des modèles permettant d'établir une relation entre les proportions estimées par ICA et les concentrations réelles des plastifiants dans les films PLA et cela dans l'objectif de les quantifier.

Dans un premier temps, nous avons considéré les proportions préalablement calculées par le modèle ICA du paragraphe précédent. Toutefois, les corrélations obtenues entre les proportions et les concentrations n'étaient pas satisfaisantes. En outre, les proportions pour une concentration donnée présentaient de mauvaises répétabilités, comme par exemple pour les PLA formulés avec les PEG (revoir **figure 3-38**). En conséquence, notre collection

spectrale initiale a été divisée en quatre matrices. Chacune d'elle était spécifique à une formulation donnée et regroupait les spectres MIR des PLA-références (concentration 0%), ainsi que ceux des PLA avec les concentrations croissantes en plastifiants (5, 10, 15 et 20%). Chaque matrice était constituée de 30 lignes [(film de référence \times 6 répétitions) + (4 concentrations \times 6 répétitions)] et de 3370 colonnes correspondant aux nombres d'ondes dans la gamme 4000-600 cm^{-1} , après la suppression de la bande résiduelle de CO_2 .

Dans ce qui suit, nous présenterons le modèle quantitatif obtenu pour chaque formulation. Il est à noter que dans cette partie, la détermination du nombre optimal d'ICs a été effectuée en utilisant la méthode « ICA_corr_y ». Cette méthode est généralement utilisée dans les cas où une évolution quantitative des proportions est attendue. Un vecteur (30 \times 1) accompagne chaque matrice, regroupant les concentrations réelles du plastifiant en question.

Suite à des tests préliminaires, nous avons remarqué que dans quelques cas spécifiques et à de hautes concentrations en plastifiants, notre évolution dérive de la linéarité. Pour cette raison, la méthode « Multi_ICA_corr » a été appliquée pour tester si notre dernier échantillon de la série (PLA + 20% plastifiant) est aberrant ou non.

- Quantification de l'ATBC dans les films PLA

Afin de déterminer le nombre optimal d'ICs, nous avons appliqué premièrement la méthode « ICA_corr_y ». Le graphe de la **figure 3-51** représente la variation de la corrélation maximale R^2 en fonction du nombre d'ICs (nF). Les chiffres figurant sur les points du graphe indiquent l'IC du modèle qui a assuré cette corrélation maximale. Nous pouvons clairement remarquer que 2 ICs suffisent pour atteindre une corrélation supérieure à 0,99 en considérant les proportions sur IC1.

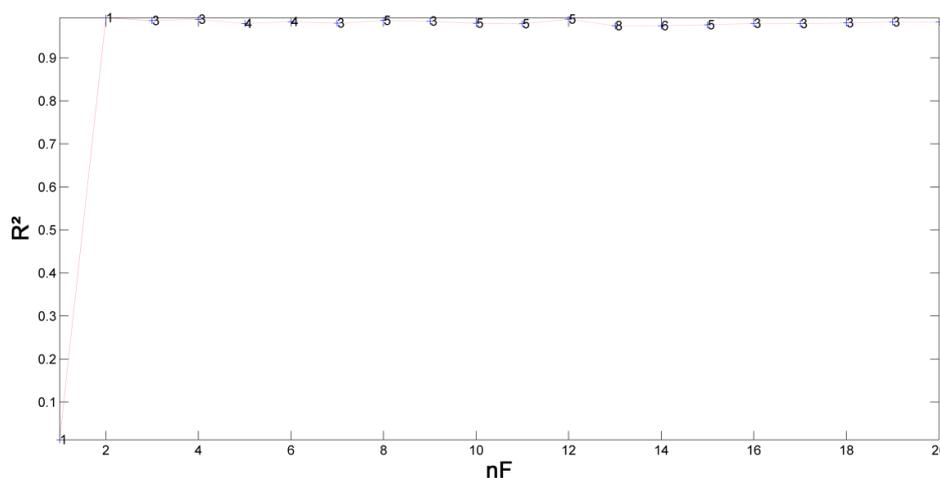


Figure 3-51 : Corrélations maximales R^2 obtenues pour les différents modèles ICA calculés par la méthode ICA_corr_y.

Dans une deuxième étape, la méthode « Multi_ICA_corr » a été appliquée. Le graphe de la **figure 3-52** représente la variation de la corrélation maximale (valeurs maximales entre celles obtenues pour tous les modèles ICA calculés pour $F_{\max}=20$ ICs) en fonction de l'échantillon PLA éliminé. Celui de la **figure 3-53**, représente les corrélations maximales obtenues en fonction du nombre d'ICs et en fonction de l'échantillon éliminé. D'après les deux figures, nous constatons qu'aucun de nos échantillons n'est aberrant, du fait que la corrélation reste supérieure à 0,99. Ainsi, nous avons procédé par une ICA avec 2 ICs, en considérant la globalité de la base de données (matrice : 30×3370), tout en connaissant que les proportions sur IC1 assureront la meilleure corrélation.

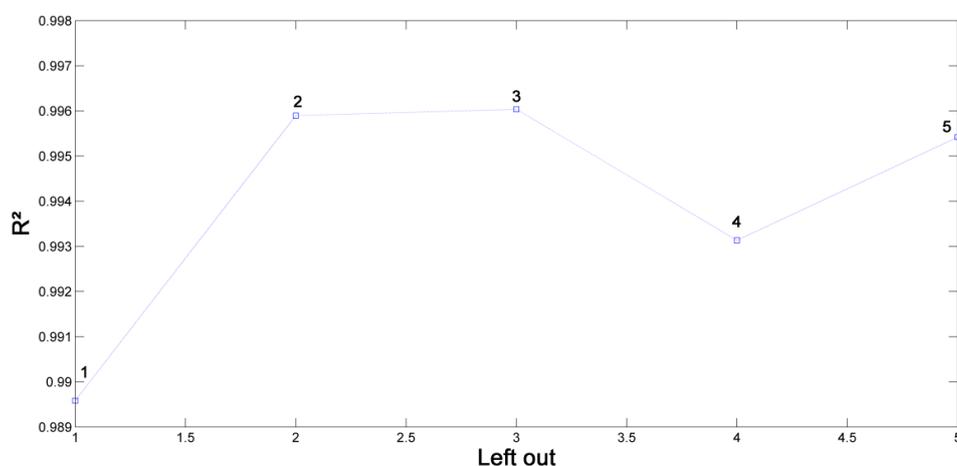


Figure 3-52 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction de l'échantillon supprimé.

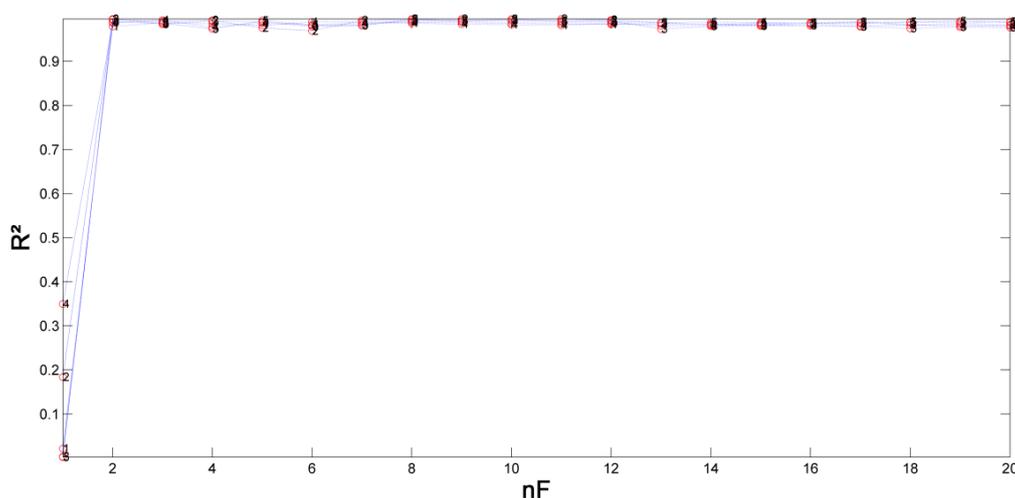


Figure 3-53 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction du nombre d'ICs (nF) et de l'échantillon supprimé.

Les proportions et les signaux extraits par IC1 sont représentés dans la **figure 3-54**. Nous remarquons que les proportions évoluent avec la concentration d'ATBC incorporée, comme prévu. Les signaux contribuant le plus à cette évolution sont les pics à 1755 et 1732 cm^{-1}

(C=O), les pics à 1178 et 1085 cm^{-1} (-C-O-). Ces résultats sont en phase avec ceux obtenus dans la partie identification (revoir la discussion dans la partie identification).

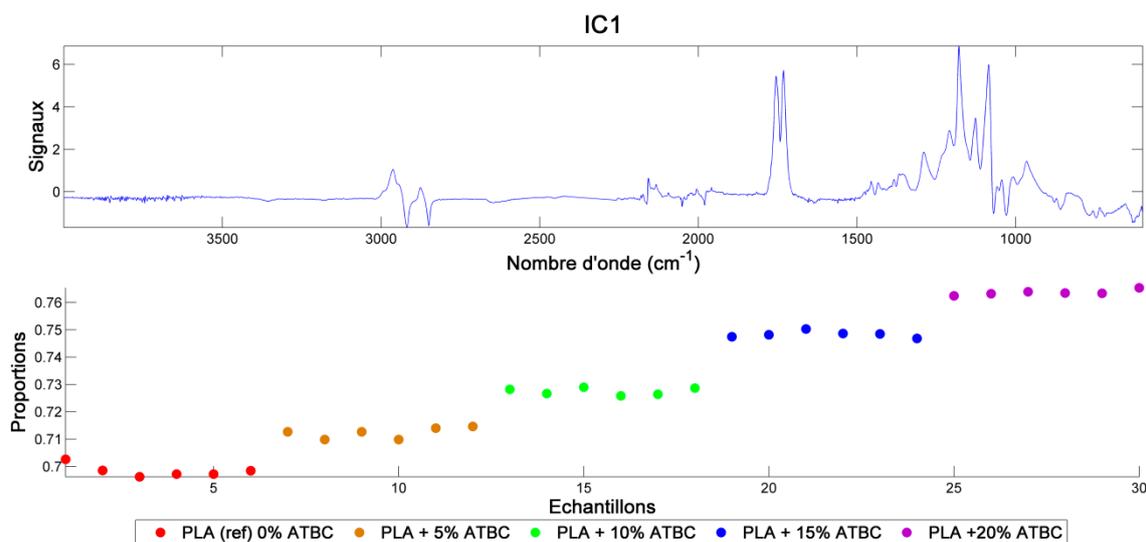


Figure 3-54 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux concentrations croissantes en ATBC.

Pour obtenir le modèle quantitatif, nous avons établi une régression linéaire entre les proportions (Y) et les concentrations réelles (X). La droite de régression ainsi que le modèle sont représentés dans la **figure 3-55**. Nous retrouvons la corrélation prédite et qui est supérieure à 0,99.

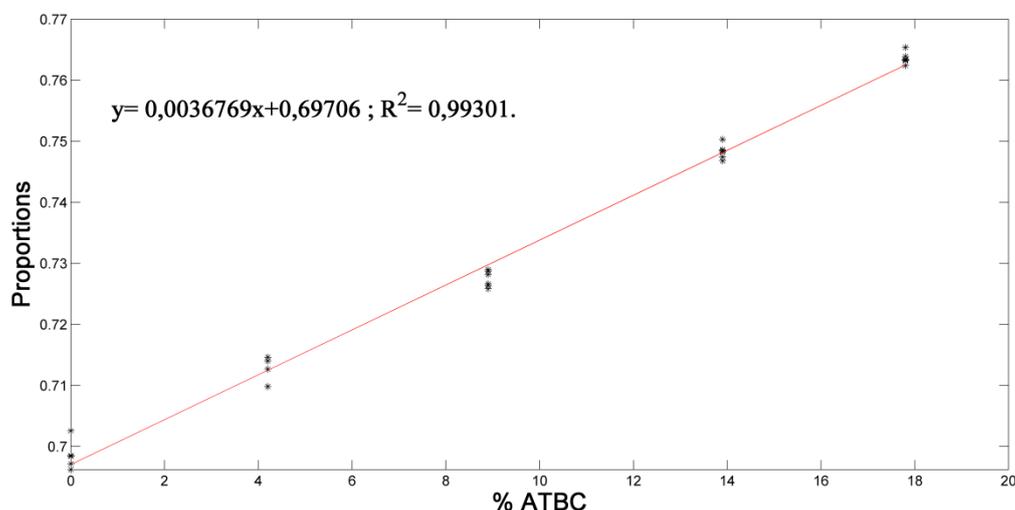


Figure 3-55 : Courbe de régression : proportions = f (concentrations-ATBC).

Afin de tester le modèle quantitatif, des échantillons de PLA appartenant au « lot de confirmation » et formulés avec une concentration connue en ATBC, ont été considérés pour cette étape. Leurs proportions sur IC1 étaient calculées selon la relation : $\mathbf{A} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{S}^T \cdot (\mathbf{S} \cdot \mathbf{S}^T)^{-1}$.

Les valeurs obtenues (6 correspondant à 6 répétitions) avaient la moyenne suivante : $0,7457 \pm 0,0019$. En rapportant cette valeur sur notre modèle de régression, la concentration serait égale à $13,2425 \pm 0,5064$ %. En comparant cette concentration à celle obtenue suite aux extractions Soxhlet du PLA en question ($13,9 \pm 0,4$), nous constatons que le coefficient de variation est de l'ordre de 4,7 % ce qui est acceptable d'un point de vue analytique.

- Quantification du DOA dans les films PLA

La même démarche a été adoptée dans le cas du DOA. Premièrement, « ICA_corr_y » a été appliquée sur la matrice (30×3370). D'après la **figure 3-56**, nous constatons qu'un modèle à 6 ICs est nécessaire pour atteindre une corrélation de l'ordre de 0,9 et ce sont les proportions de la 5^{ème} IC qui l'assureront.

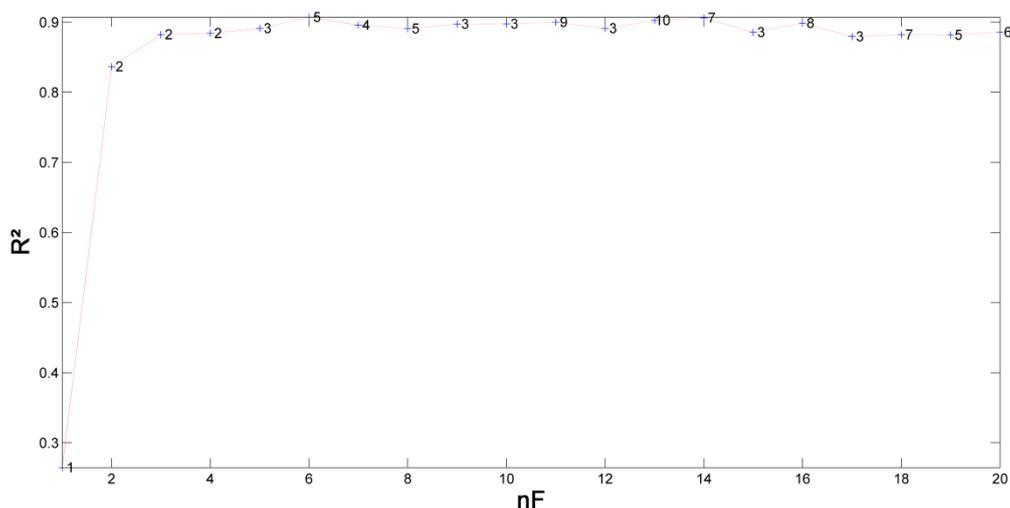


Figure 3-56 : Corrélations maximales R^2 obtenues pour les différents modèles ICA calculés par la méthode ICA_corr_y.

Vu les similitudes entre le DOA et l'ATBC, nous attendions des résultats proches quant aux nombre d'ICs optimal. Afin de s'assurer de notre choix, nous avons appliqué la méthode « Multi_ICA_corr ». Les résultats sont présentés dans les **figures 3-57** et **3-58**. Nous constatons d'après la **figure 3-57**, qu'en éliminant l'échantillon 5 (PLA+20% DOA), nous gagnons en corrélation. Ce constat se confirme dans la **figure 3-58** où nous remarquons qu'en éliminant l'échantillon en question, les corrélations passent à des valeurs supérieures à 0,9 même à partir d'un modèle à 2 ICs. En conclusion, nous avons choisi d'adopter $nF_{opt} = 2$ et cela en éliminant l'échantillon 5 de la matrice.

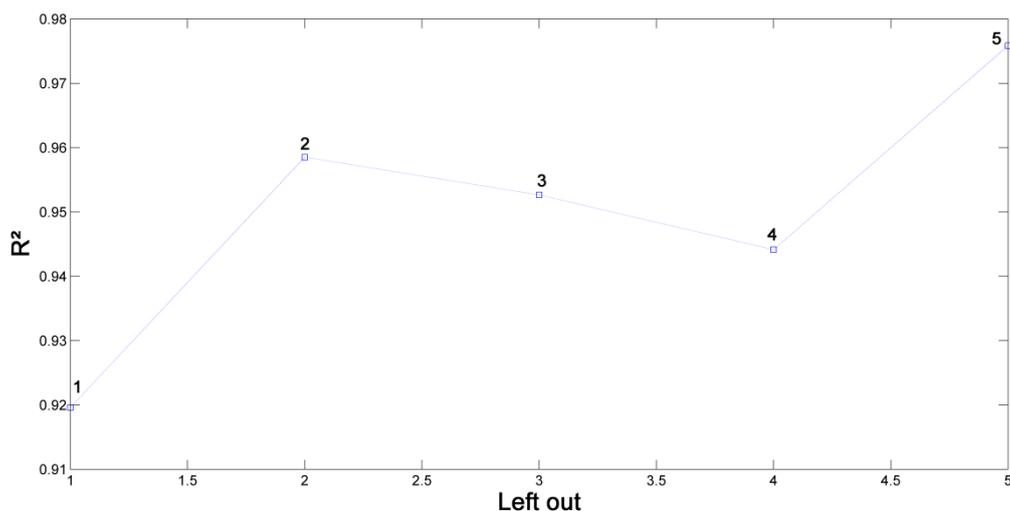


Figure 3-57 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction de l'échantillon supprimé.

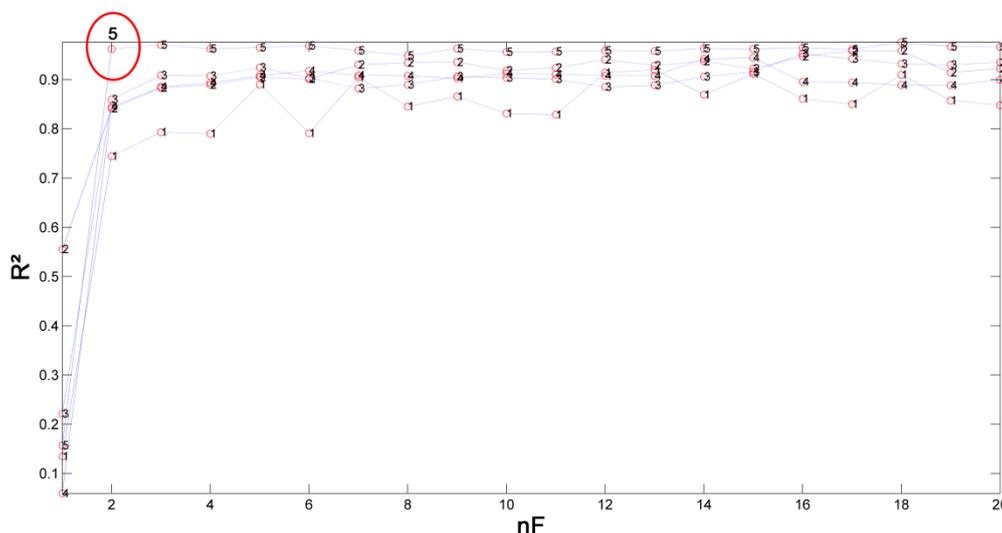


Figure 3-58 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction du nombre d'ICs (nF) et de l'échantillon supprimé.

Suite à l'application de l'ICA, IC1 a assuré la corrélation attendue. Les proportions et les signaux correspondants sont représentés dans la **figure 3-59**. Les signaux contribuant à cette évolution sont les suivants : les deux pics de la liaison $-C=O$ ($1751-1729\text{ cm}^{-1}$), ainsi que les deux pics à 1179 et 1082 cm^{-1} correspondant à l'élongation de la liaison $-C-O-$. Le profil extrait par IC1 dans le cas du PLA+DOA est très similaire à celui obtenu dans le cas du PLA+ATBC, révélant les similitudes d'actions de ces plastifiants ainsi que les effets de la plastification (augmentation du volume libre et interactions plastifiant-polymère) sur les positions des bandes du spectre MIR.

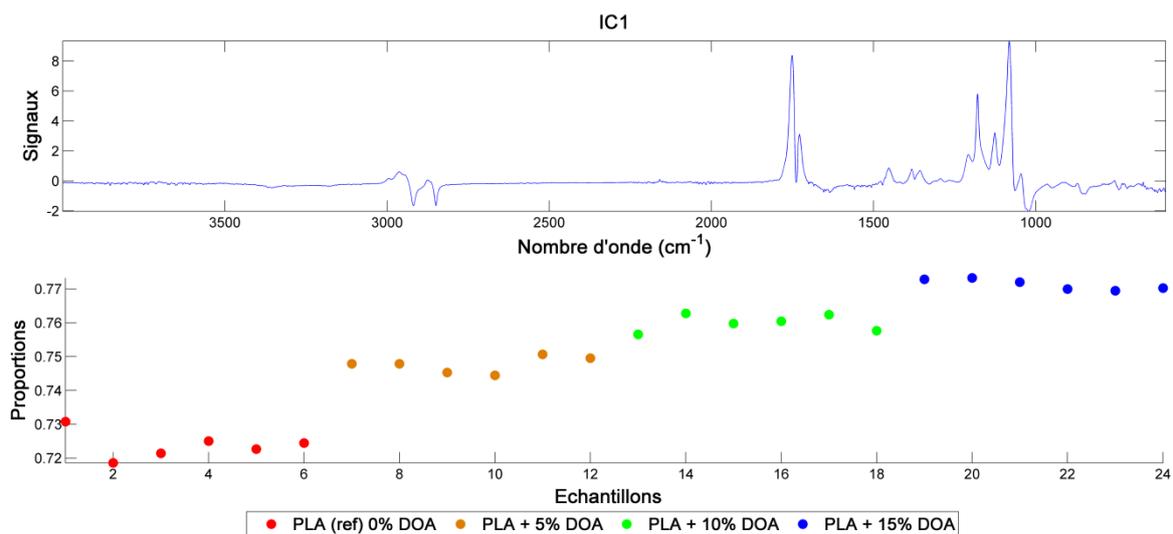


Figure 3-59 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux concentrations croissantes en DOA.

Le modèle de régression linéaire, établi entre les proportions estimées par ICA et les concentrations obtenues suite aux extractions Soxhlet, est représenté dans la **figure 3-60** et assure bien une corrélation de 0,96.

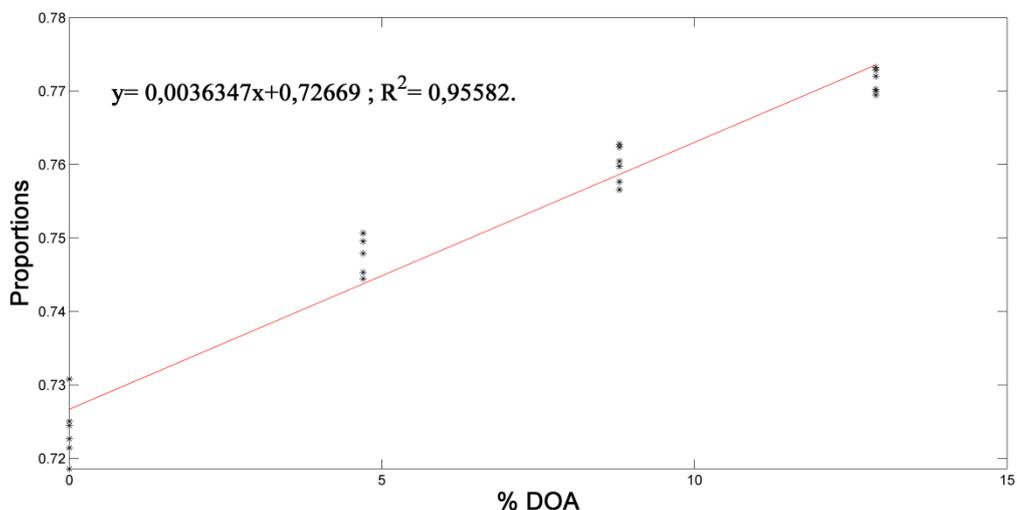


Figure 3-60 : Courbe de régression : proportions = f (concentrations-DOA).

En comparant les modèles quantitatifs obtenus dans les cas de l'ATBC et du DOA, nous constatons qu'ils sont très proches, ayant à peu près les mêmes pentes : 0,00363 et 0,00368 ainsi que des ordonnées à l'origine voisines : 0,72669 et 0,69706. Cette similitude prouve, encore une fois, les modes d'actions proches de ces plastifiants quand ils sont incorporés au PLA.

- Quantification du PEG dans les films PLA

Toujours en suivant la même procédure, « ICA_corr_y » a été appliquée en premier pour déterminer nF_{opt} . D'après la **figure 3-61**, nous constatons qu'à partir de $nF=3$ et avec les proportions d'IC3, nous pouvons atteindre une corrélation de 0,94, qui n'augmente plus en fonction du nombre d'ICs.

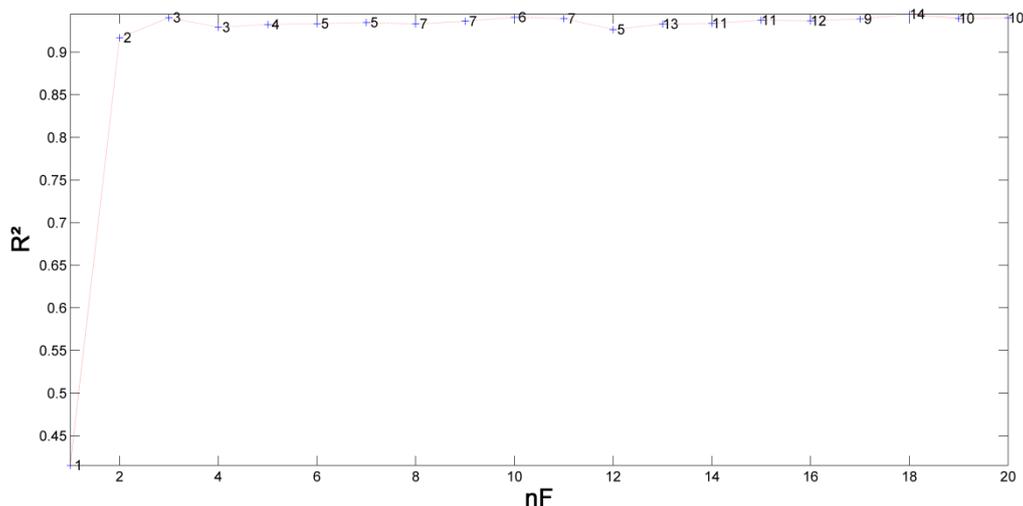


Figure 3-61 : Corrélations maximales R^2 obtenues pour les différents modèles ICA calculés par la méthode ICA_corr_y.

La valeur de 0,94 nous paraissant faible, nous avons appliqué « Multi_ICA_corr » pour tester si notre dernier échantillon (PLA+20% PEG) ne serait pas responsable de cette faible valeur. En effet, selon la **figure 3-62**, nous pouvons remarquer clairement qu'en supprimant le 5^{ème} échantillon (PLA+20% PEG), les corrélations atteignent des valeurs supérieures à 0,99.

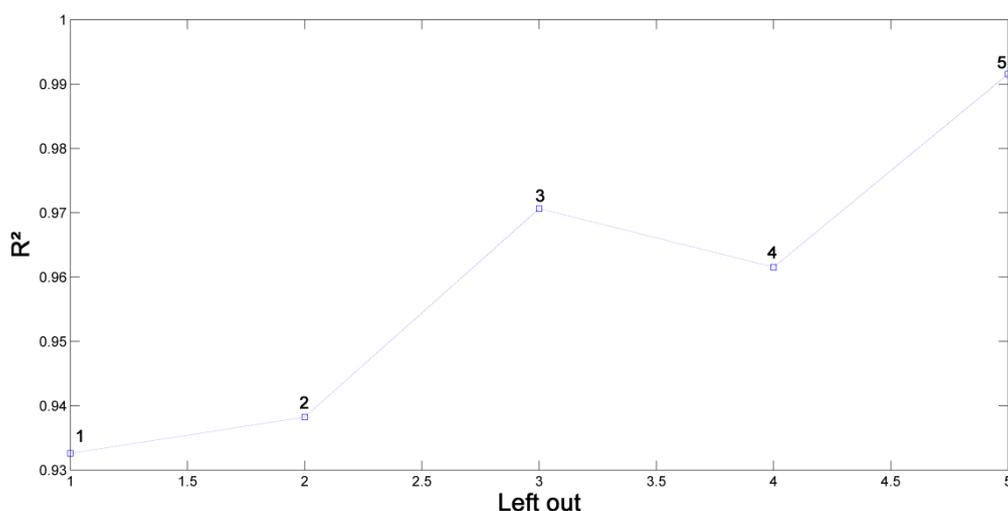


Figure 3-62 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction de l'échantillon supprimé.

Ce constat est validé par les résultats de la **figure 3-63** qui montrent qu'à partir de 2 ICs et en supprimant le 5^{ème} échantillon, la corrélation atteint une valeur de 0,978 jugée suffisante pour notre étude. En conséquence, nous avons appliqué une ICA à 2 ICs tout en supprimant les PLA formulés avec 20% de PEG.

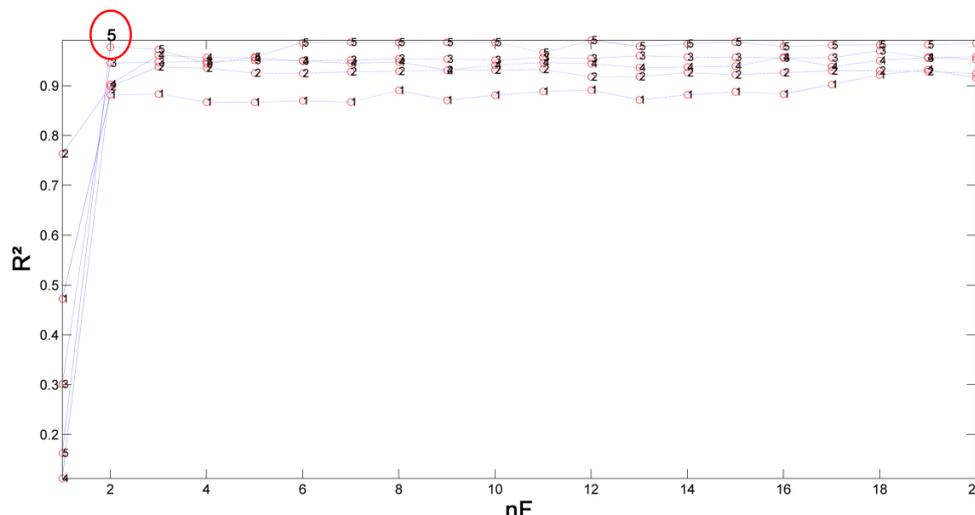


Figure 3-63 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction du nombre d'ICs (nF) et de l'échantillon supprimé.

Suite à l'application de l'ICA, IC1 a assuré la corrélation attendue (**figure 3-64**). Les signaux contribuant à cette évolution sont les suivants : un déplacement de la bande de l'ester vers des nombres d'ondes plus élevées (1752 cm^{-1}) donc des énergies plus élevée, suite aux interactions entre le PLA et les molécules du PEG. Le 2^{ème} signal se trouve vers 1081 cm^{-1} et qui est probablement dû à la bande très intense du PEG dans cette région (revoir **figure 3-49**).

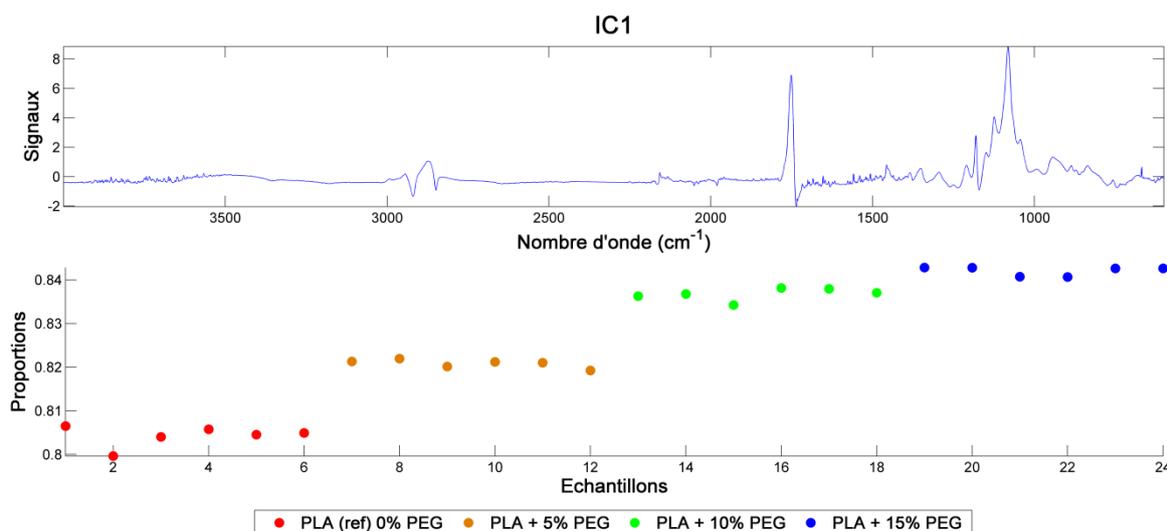


Figure 3-64 : Signaux extraits par IC1 et proportions des spectres correspondant aux concentrations croissantes en PEG.

Le modèle quantitatif corrélant les proportions estimées par ICA aux concentrations réelles est représenté dans la **figure 3-65**, assurant la valeur de $R^2 = 0,97$ attendue. Ce modèle

quantitatif a été testé par une quantification du PEG dans les films de PLA + PEG du « lot de confirmation ». Suite à l'analyse MIR de ces films, leurs proportions étaient calculées par la relation suivante : $A = X \cdot S^T \cdot (S \cdot S^T)^{-1}$. Les valeurs obtenues pour les 6 répétitions avaient une valeur moyenne de $0,8325 \pm 0,0007$. D'après notre modèle quantitatif, la concentration estimée serait de $10,0061 \pm 0,2493$ %. La concentration réelle obtenue suite aux extractions Soxhlet est de $10,08 \pm 0,7$ %. Le coefficient de variation est de l'ordre de 0,7% confirmant la justesse du modèle quantitatif estimé par ICA.

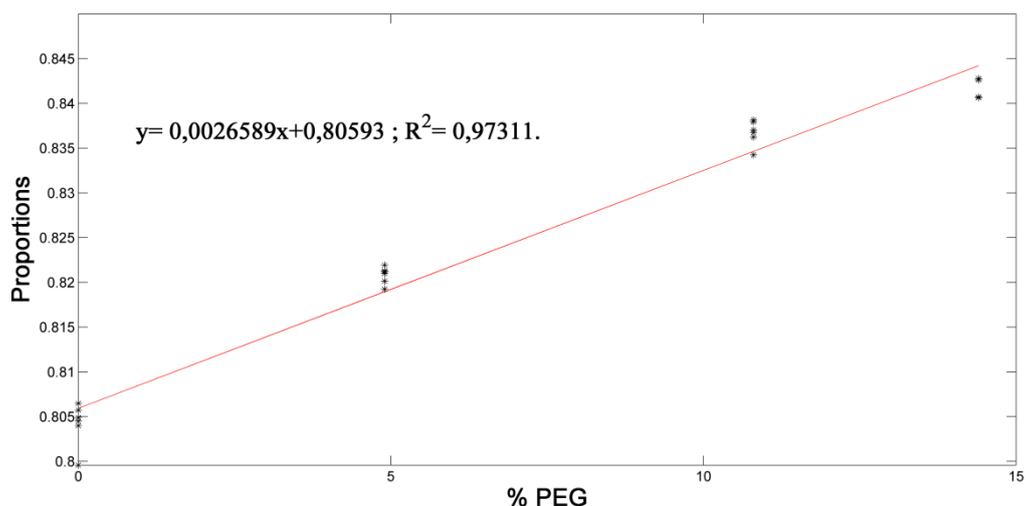


Figure 3-65 : Courbe de régression : proportions = f (concentrations-PEG).

- Quantification du PID37™ dans les films PLA

Le PID37 a été de même analysé dans les films PLA. Selon « ICA_corr_y » (**figure 3-66**), nous avons choisi d'adopter un modèle à 5 ICs, où la 4^{ème} IC assure une régression égale à 0,9812.

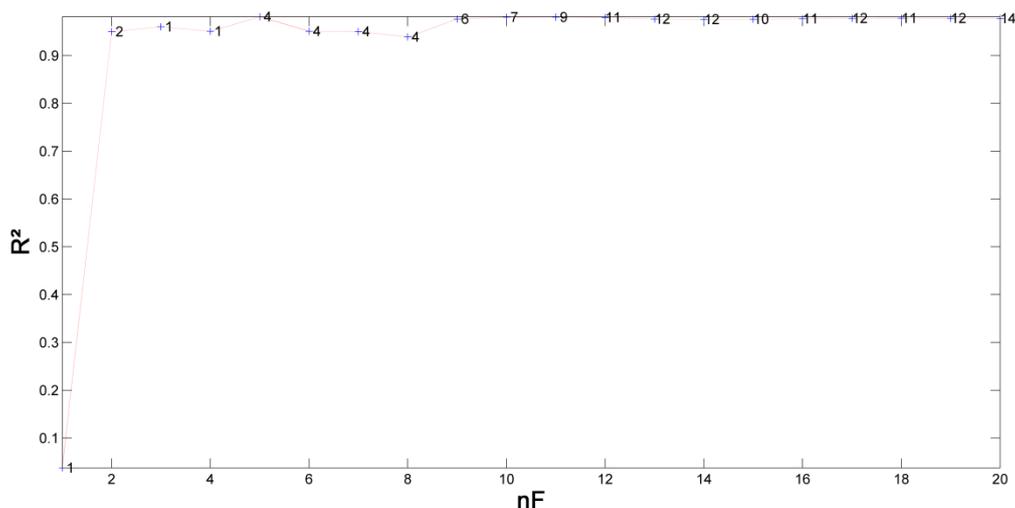


Figure 3-66 : Corrélations maximales R^2 obtenues pour les différents modèles ICA calculés par la méthode ICA_corr_y.

Afin de s'assurer de l'absence d'échantillons aberrants, nous avons appliqué « Multi_ICA_corr ». D'après les **figures 3-67** et **3-68**, nous avons jugé qu'aucune élimination n'est nécessaire, car les gains produits ne sont pas suffisamment importants pour supprimer un échantillon. Par conséquent, nous avons décidé de continuer avec la matrice totale et un modèle ICA à 5 ICs.

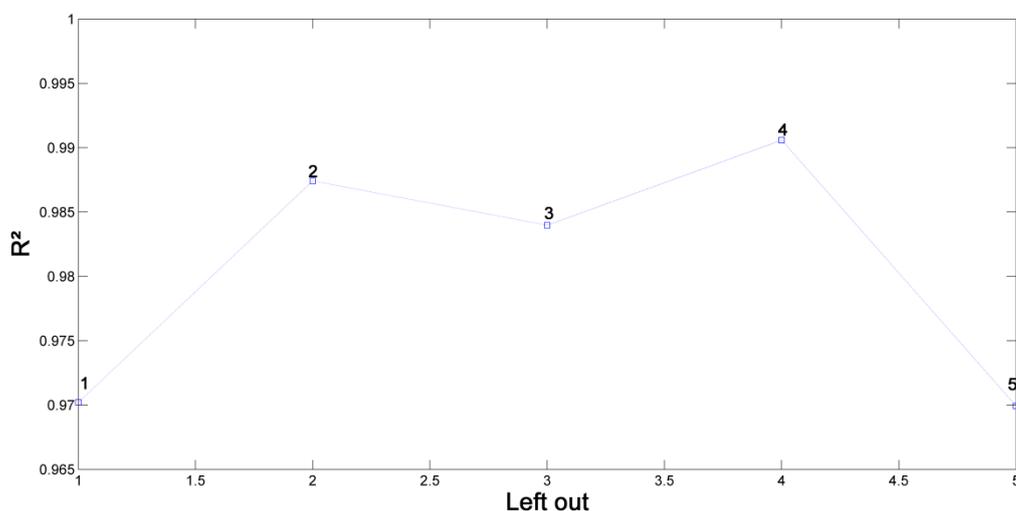


Figure 3-67 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction de l'échantillon supprimé.

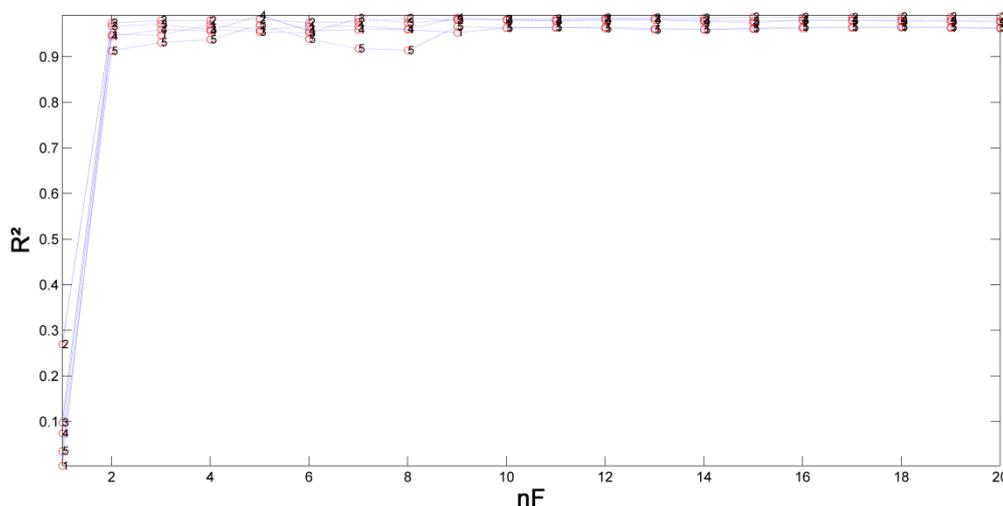


Figure 3-68 : Variation de la corrélation maximale R^2 en fonction du nombre d'ICs (nF) et de l'échantillon supprimé.

Suite à l'application d'une ICA à 5 ICs, la 4^{ème} a assuré la corrélation attendue et elle est représentée dans la **figure 3-69**. Les signaux impliqués dans cette évolution sont surtout ceux qui correspondent à des absorptions spécifiques du PID37TM (1162 et 977 cm^{-1}) ainsi que les bandes du PLA à 1745, 1072 et 1036 cm^{-1} .

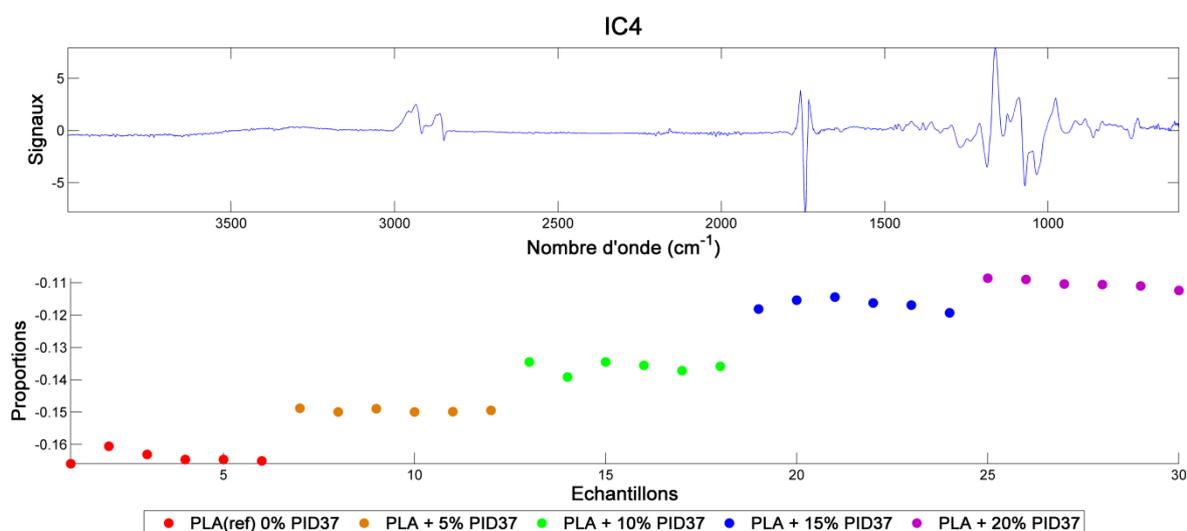


Figure 3-69 : Signaux extraits par IC4 et proportions des spectres correspondant aux concentrations croissantes en PID37™.

Le modèle quantitatif reliant les proportions aux concentrations réelles est représenté dans la **figure 3-70**. La corrélation obtenue est de 0,9812 c'est à dire équivalente à la valeur prédite par la méthode « ICA_corr_y ».

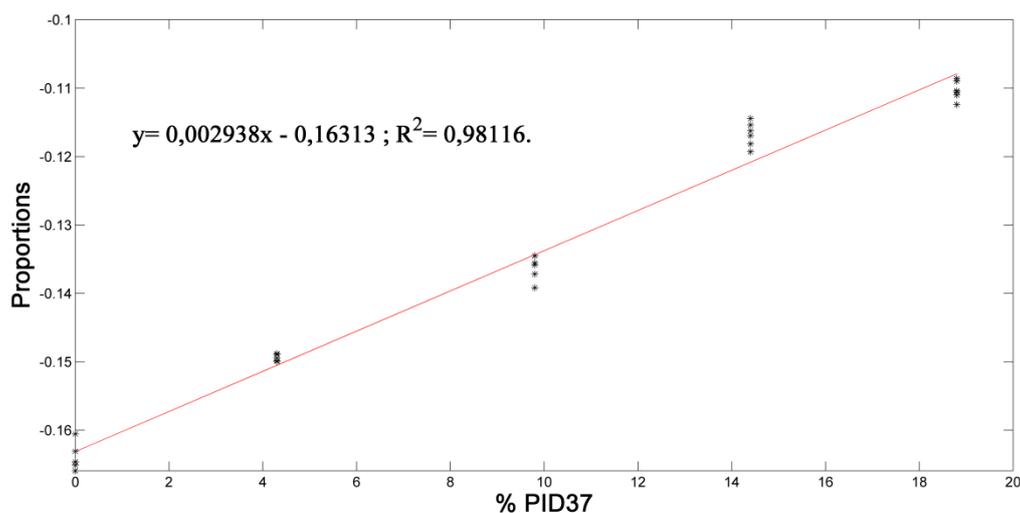


Figure 3-70 : Courbe de régression : proportions = f (concentrations-PID37).

En conclusion, ICA a permis d'extraire des signaux dont les évolutions étaient linéairement corrélées avec les concentrations réelles en plastifiants. Le **tableau 3-9** récapitule les modèles quantitatifs établis pour les quatre formulations étudiées. Les domaines de linéarité de la méthode étaient testés dans la gamme de 0 jusqu'à 20%. Dans les cas du DOA et du PEG, les concentrations de 20% engendraient une dérive à la linéarité, elles ont donc été supprimées des calculs ultérieurs. Cette dérive pourrait être en relation avec la mauvaise incorporation en fondu du plastifiant dans la matrice polymère, quand il est utilisé à fortes concentrations. Le critère de choix se basait principalement sur la valeur du coefficient de corrélation. Toutefois, nous avons

tenté de rester avec le modèle ayant le plus faible nombre d'ICs, afin de ne pas sur-déconvoluer notre signal MIR, produisant ainsi des signaux bruités et difficilement interprétables physico-chimiquement. Dans quelques cas, nous aurions pu atteindre des R^2 plus élevés que ceux obtenus, mais cela aurait nécessité des modèles ICA avec un nombre élevé d'ICs.

Tableau 3-9 : Caractéristiques des modèles quantitatifs établis pour chaque formulation PLA + plastifiant.

Plastifiant	nF _{opt} ^a	Modèle quantitatif	R ²	Domaine de linéarité ^b
ATBC	2	$y = 0,00368 x + 0,69706$	0,99	0-20%
DOA	2	$y = 0,00363 x + 0,72669$	0,96	0-15%
PEG	2	$y = 0,00266 x + 0,80593$	0,97	0-15%
PID37™	5	$y = 0,00294 x - 0,16313$	0,98	0-20%

^a: nF_{opt} déterminé par ICA_corr_y et Multi_ICA_corr.

^b: exprimé en concentration de plastifiant (% massique).

1.2.2. Discrimination des différents matériaux d'emballage plastique par ATR-MIR couplée à l'ICA en vue d'un tri efficace pour leur recyclage

Actuellement, le tri des déchets d'emballages plastiques constitue une problématique d'une importance capitale. Cette séparation est primordiale pour conserver les propriétés physico-chimiques du matériau recyclé ainsi que pour assurer sa sécurité sanitaire (revoir paragraphe 2.3 du **chapitre 1**). Toutefois, elle risque de ne pas être aussi simple, surtout entre les polymères ayant des propriétés physico-chimiques voisines. Plusieurs approches ont été mises au point pour pallier ce problème et assurer un tri efficace (revoir **tableau 1-10**). Parmi ces approches, la spectrométrie dans le domaine du moyen infrarouge (MIR) pourrait apporter beaucoup d'avantages : grande efficacité, séparation des « plastiques noirs », informations supplémentaires quant à la composition des matériaux, leurs taux de cristallinité etc. et surtout son accessibilité pour les industriels.

Dans ce contexte, l'objectif de cette partie du travail a consisté à évaluer la faisabilité et l'efficacité d'une approche par moyen-infrarouge (MIR) pour la séparation des p-FCMs. Elle s'est basée sur un couplage entre les empreintes spectrales globales MIR et l'ICA, afin de profiter des capacités de cette dernière à extraire les signaux « purs », assurant ainsi une efficacité de séparation élevée entre les différents matériaux. L'utilisation des techniques d'analyse multivariée a été préalablement employée pour assurer l'efficacité et l'automatisation des séparations. Parmi ces techniques nous citons : la DFA (*discriminant factorial analysis*) (Banaee & Tavassoli, 2012), la PLS-DA (*partial least square-discriminant analysis*) (Ulrici et al., 2013), la PCA (*principal components analysis*) et la HCA

(*hierarchical cluster analysis*) (Anzano, Bonilla, Montull-Ibor, & Casas-González, 2011; Hu et al., 2013). Notre travail est le premier à exploiter le potentiel de l'ICA dans ce domaine.

Notre collection d'échantillons regroupait des p-FCMs appartenant à 5 familles de polymères : PE (PEHD et PEBD), PP, PET, PS et PLA. Le PS ainsi que quelques échantillons « Goodfellow » ont été ajoutés afin d'élargir la fourchette d'échantillons étudiés. Le **tableau 3-10** rappelle les caractéristiques des plastiques analysés. Des informations supplémentaires figurent dans le **tableau 2-1**.

Deux spectromètres ont été utilisés dans cette étude : un Vector 33-Bruker et un MB100-Bomem (revoir le paragraphe 2.1.2 du **chapitre 2**). L'objectif consistait à tester la reproductibilité de l'approche et la possibilité de son extrapolation sur différents spectromètres. Il est à noter que les appareils choisis avaient des différences considérables dans leurs sensibilités. Ce choix a été adopté afin de considérer les cas extrêmes quant à la sensibilité du spectromètre.

Tableau 3-10 : Caractéristiques des matériaux plastiques analysés.

Polymère	Nombre d'échantillons	Caractéristiques
PEHD	2	Boîtes de crème de sésames (blanches), films et plaques « Goodfellow »
PEBD	4	Sacs pour congélation (transparents), films et plaques « Goodfellow »
PET	6	Bouteilles d'eau minérale et de boissons gazeuses, barquettes (transparentes) films et plaques « Goodfellow »
PLA	18	Gobelets, barquettes (transparents), films
PP	5	Gobelets (blancs), boîtes de Halawa (Blanches), barquettes (noires), boîtes divers, films et plaques « Goodfellow ».
PS	4	Gobelets (marrons), gobelets et barquettes (blancs, PS expansé).
Total	39	

Six répétitions de mesure ont été effectuées pour chaque échantillon. Nous avons ainsi obtenu deux matrices, une pour chaque spectromètre, ayant les dimensions suivantes :

- 234 lignes : 39 échantillons × 6 répétitions de mesure.
- 3526 colonnes : elles correspondent au nombre d'onde de l'empreinte globale dans la région 4000-600 cm⁻¹.

Les deux matrices ont été ensuite concaténées pour former une matrice (468 × 3526), qui a été normalisée par SNV et analysée par ICA. La procédure est schématisée dans la **figure 3-71**. La concaténation a été envisagée afin de pouvoir comparer, simultanément, les résultats obtenus sur les deux spectromètres.

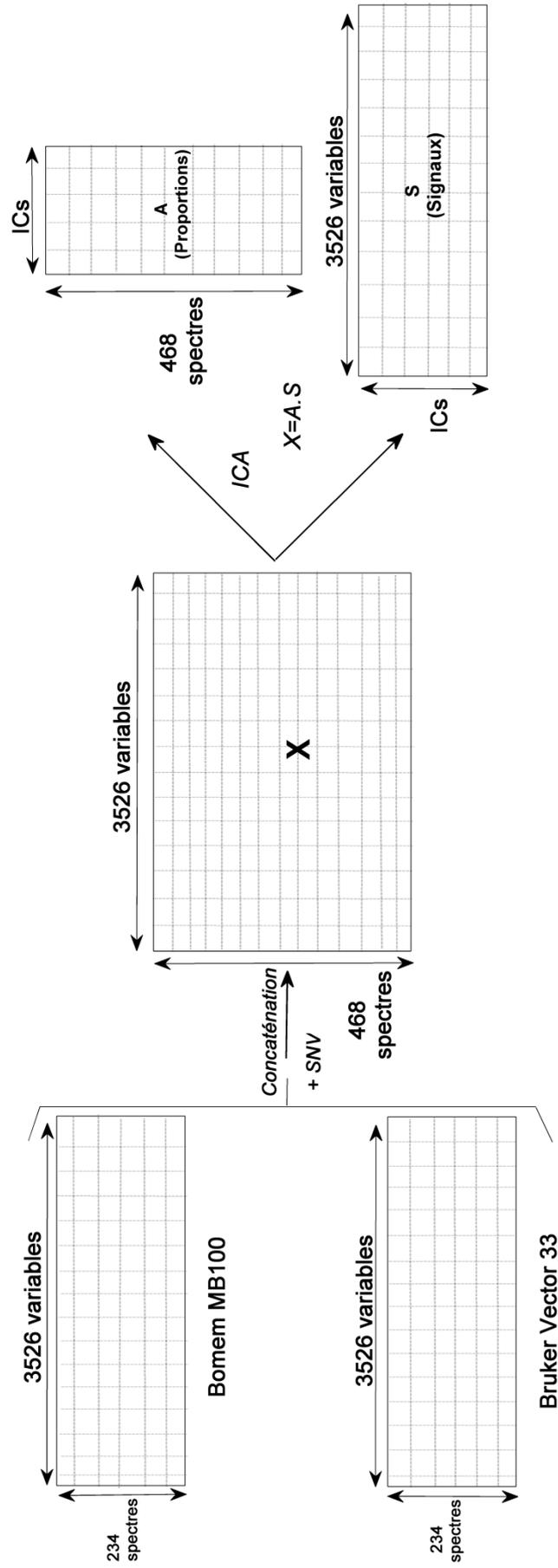


Figure 3-71 : Représentation schématique de l'approche MIR-ICA appliquée pour la discrimination entre les matériaux plastiques.

La **figure 3-72** représente les spectres de tous les échantillons (468 spectres) après la normalisation SNV. Nous pouvons clairement remarquer la complexité des données à traiter. Cependant, des bandes spécifiques existent pour chaque famille de polymère. L'objectif de l'ICA est d'isoler ces bandes et permettre ainsi une discrimination des différents polymères, indépendamment de la sensibilité du spectromètre, de la couleur des plastiques, de leurs épaisseurs, de la texture de leurs surfaces etc.

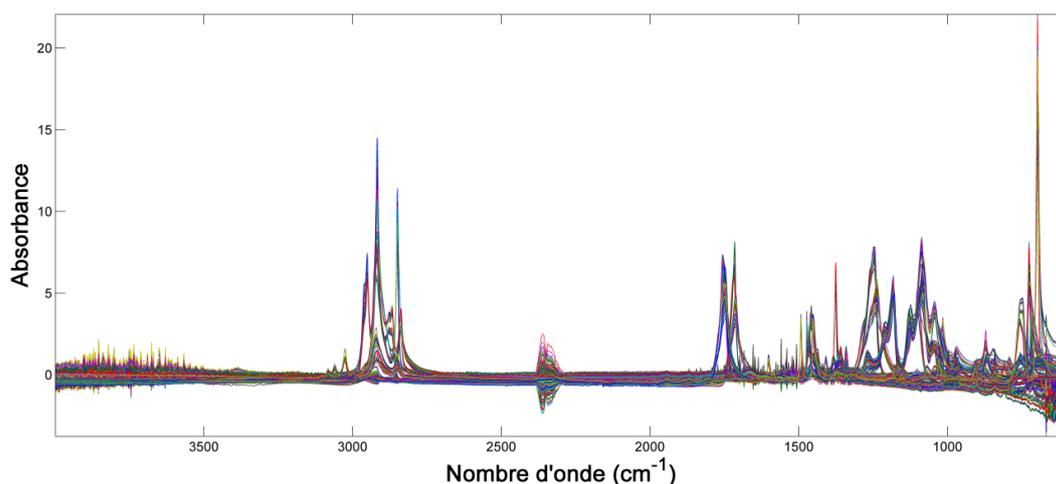


Figure 3-72 : Superposition des 468 spectres obtenus pour tous les plastiques, après normalisation SNV.

Suite à l'application de la procédure ICA_by_blocks (**figure 3-73, annexe 3.3**), nF_{opt} était fixé à 28, assurant des corrélations supérieures à 0,94. Parmi les 28 ICs extraites, nous présenterons, dans ce qui suit, celles qui ont assuré la discrimination individuelle de chaque famille de polymère étudié. Les autres ICs présentaient d'autres informations non concordantes avec l'objectif principal de cette étude. A titre indicatif, des ICs ont permis la discrimination simultanée des polyoléfinés (PP et PE), des polyesters (PLA et PET). D'autres ont extrait les signaux résiduels des vibrations du CO₂ et de la vapeur d'eau etc.

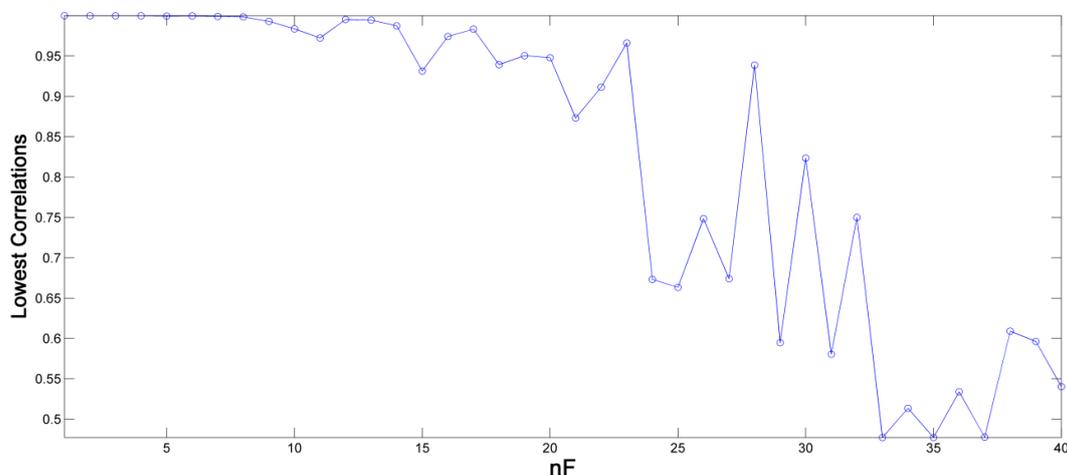
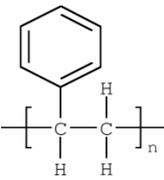
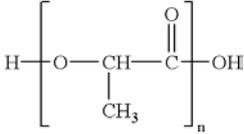
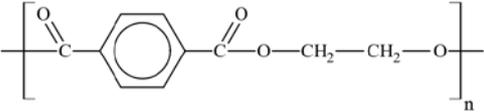
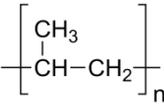
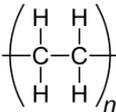


Figure 3-73 : « Lowest Correlations » entre les ICs extraites des deux blocs par ICA_by_blocks.

5 ICs (IC5, IC10, IC12, IC15, IC21) ont pu discriminer individuellement les 5 polymères étudiés. Elles sont représentées dans les **figures 3-74** jusqu'à **3-78**. Chacune des figures comprend, comme auparavant, les proportions correspondant aux 39 échantillons, analysés chacun pour 6 répétitions, sur les deux spectromètres. Les signaux responsables de la discrimination sont représentés dans les mêmes figures. La même collection d'échantillons a été analysée par les deux spectromètres. Nous les avons distingués par deux flèches sous le graphe des proportions.

Avant d'entamer les interprétations des discriminations obtenues, nous rappelons, dans le **tableau 3-11**, les unités structurales des polymères en question, afin de mieux visualiser les types de liaisons impliquées dans les vibrations discutées.

Tableau 3-11 : Unités structurales des polymères étudiés.

Polymère	Unité structurale
PS	
PLA	
PET	
PP	
PE	

Dans la **figure 3-74**, IC5 assure clairement la discrimination des échantillons en PS et cela pour les acquisitions sur les deux spectromètres. En consultant le signal extrait, nous remarquons que cette discrimination est due au pic d'absorption à 697 cm^{-1} . En fait, cette absorption correspond à la déformation hors plan des liaisons =C-H dans un noyau phényle monosubstitué, qui est le cas de la structure du polystyrène (**tableau 3-11**). ICA a réussi à isoler un signal spécifique au PS, assurant ainsi une efficacité de discrimination de 100%. En

outre, si nous considérons les échantillons analysés par le spectromètre « Vector 33 », nous constatons une discrimination supplémentaire entre les PS expansés (PSe) et les PS compacts (PSc). Cette information spécifique n'a pu être montrée que pour les spectres acquis sur le « Vector », du fait de la sensibilité relativement plus élevée de ce spectromètre, par rapport à celle du « MB100 ».

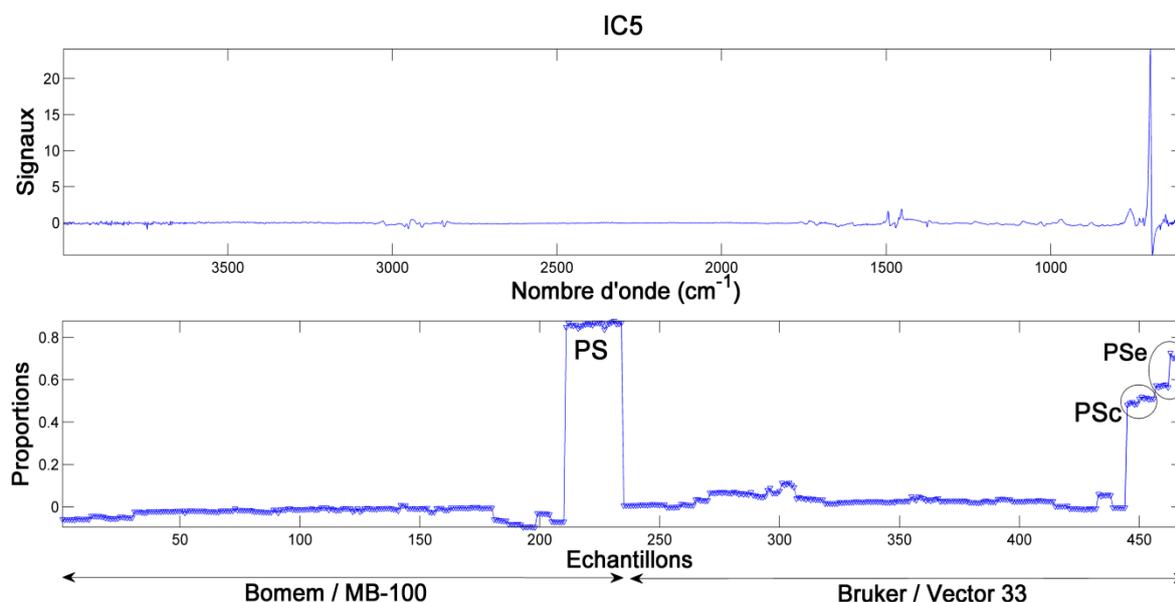


Figure 3-74 : Signaux extraits par IC5 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PS (PSe : PS expansé; PSc : PS compact) par les deux spectromètres.

L'utilisation du PLA, comme alternative au PET, connaît un grand essor dans quelques applications spécifiques du secteur des p-FCMs. Cela est dû, entre autres, au fait que le PLA possède des caractéristiques très similaires au PET, comme l'apparence, la transparence, la densité etc. (Ulrici et al., 2013). Toutefois, ces similarités posent un problème grave au niveau du tri de ces polymères en vue de leur recyclage. En effet, la contamination du PET par de faibles concentrations de PLA (de l'ordre de 5% en masse) pourrait considérablement affecter les propriétés mécaniques, la viscosité, la cristallinité et la stabilité thermique du PET recyclés (La Mantia, Botta, Morreale, & Scaffaro, 2011).

Notre approche a pu discriminer, individuellement, les échantillons en PLA et ceux en PET, de tous les autres plastiques. IC10 (**figure 3-75**) et IC21 (**figure 3-76**) ont assuré, respectivement, cette discrimination. En consultant les signaux extraits par chacune des ICs, nous constatons que la vibration de la liaison $-C=O$ (voir **tableau 3-11**) est principalement responsable de cette discrimination. En fait, cette liaison absorbe vers 1745 cm^{-1} dans le cas du PLA et vers 1712 cm^{-1} dans celui du PET. Cette différence a pu être facilement isolée par

ICA, assurant des séparations spécifiques de chacun des polymères en question. Des bandes d'absorption additionnelles sont impliquées dans la discrimination entre le PLA et le PET. Elles sont regroupées dans le **tableau 3-12**, avec les tentatives d'attributions correspondantes (Auras et al., 2004; Chércoles Asensio, San Andrés Moya, de la Roja, & Gómez, 2009). Nous pouvons remarquer, dans les deux discriminations, que les vibrations des liaisons de la fonction ester sont les plus impliquées.

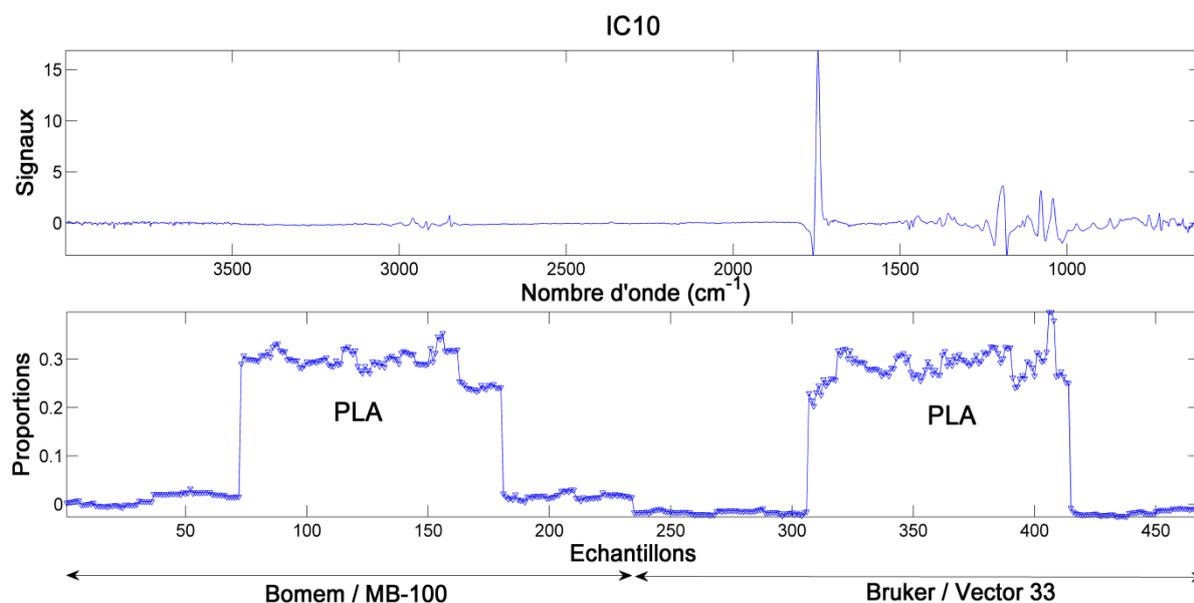


Figure 3-75 : Signaux extraits par IC10 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PLA par les deux spectromètres.

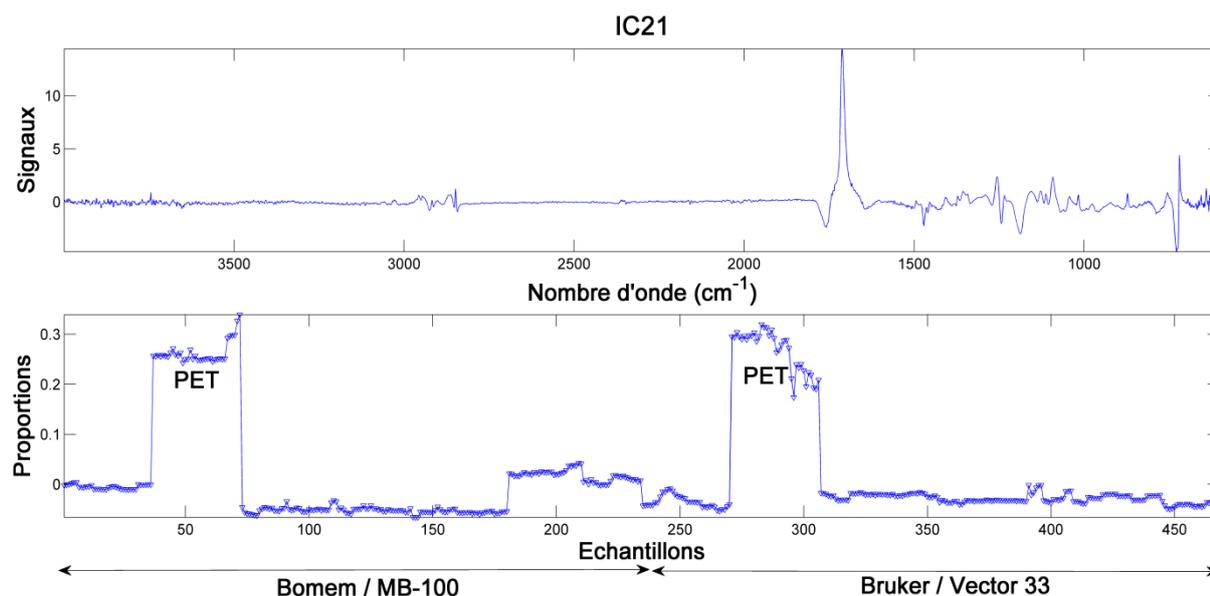


Figure 3-76 : Signaux extraits par IC21 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PET par les deux spectromètres.

Tableau 3-12 : Bandes d'absorption MIR responsables de la discrimination des échantillons de PLA et de PET.

Polymère	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attributions
PLA	1745	Élongation : -C=O
	1192-1078	Élongation : -C-O-
	1041	Déformation : -OH
	1712	Élongation : -C=O
PET	1257	Élongation : C-C(O)-O
	1093	Élongation : -O-C-
	719	Déformation : C-H noyau aromatique (balancement)

Les polyoléfines, le PP et le PE, constituent les polymères les plus utilisés dans la majorité des secteurs d'application des plastiques, entre autres en tant que p-FCMs. Bien que leurs structures chimiques soient proches, ces deux polymères doivent être bien séparés avant leur recyclage. Un mélange des deux induirait une détérioration des propriétés physico-chimiques du matériau recyclé (Hu et al., 2013). En outre, selon le règlement EU N°282/2008, les polyoléfines doivent être triés avec une efficacité de 100% afin d'assurer la sécurité sanitaire du matériau recyclé.

Par le couplage entre les spectres MIR et l'ICA, cette discrimination a pu être obtenue. IC12 (**figure 3-77**) a permis la discrimination des échantillons en PP, alors que IC15 (**figure 3-78**) ceux en PE.

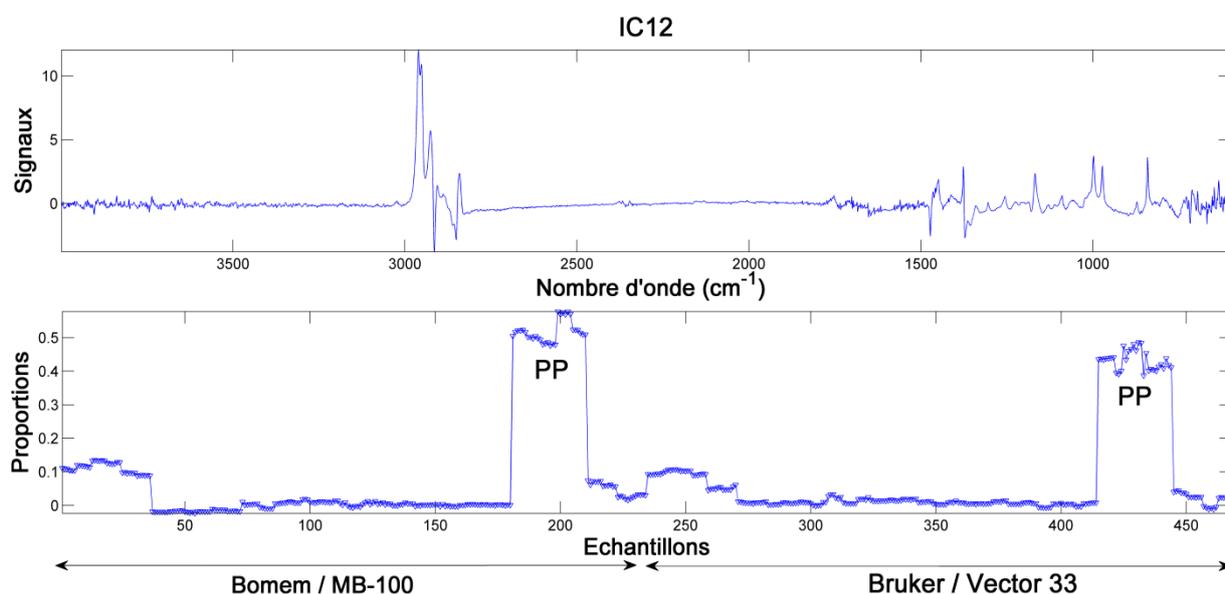


Figure 3-77 : Signaux extraits par IC12 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PP par les deux spectromètres.

Plusieurs bandes d'absorption sont présentes dans les signaux extraits par les deux ICs en question et sont par suite impliquées dans les discriminations. Elles sont regroupées, avec des

tentatives d'attributions, dans le **tableau 3-13** (Luijsterburg & Goossens, 2014). En consultant plus précisément les bandes extraites par IC15, nous pouvons remarquer l'existence de signaux positifs et d'autres négatifs. Étant donné que les échantillons de PE sont discriminés par les deux spectromètres et que tous les autres plastiques ont des proportions proches de 0, nous avons pu attribuer les signaux négatifs à la discrimination des PEBD et les positifs à celle des PEHD. En comparant les nombres d'onde à ceux trouvés dans la littérature (Chércoles Asensio et al., 2009), nous avons pu confirmer cette hypothèse et par la suite les discriminations observées sur IC15.

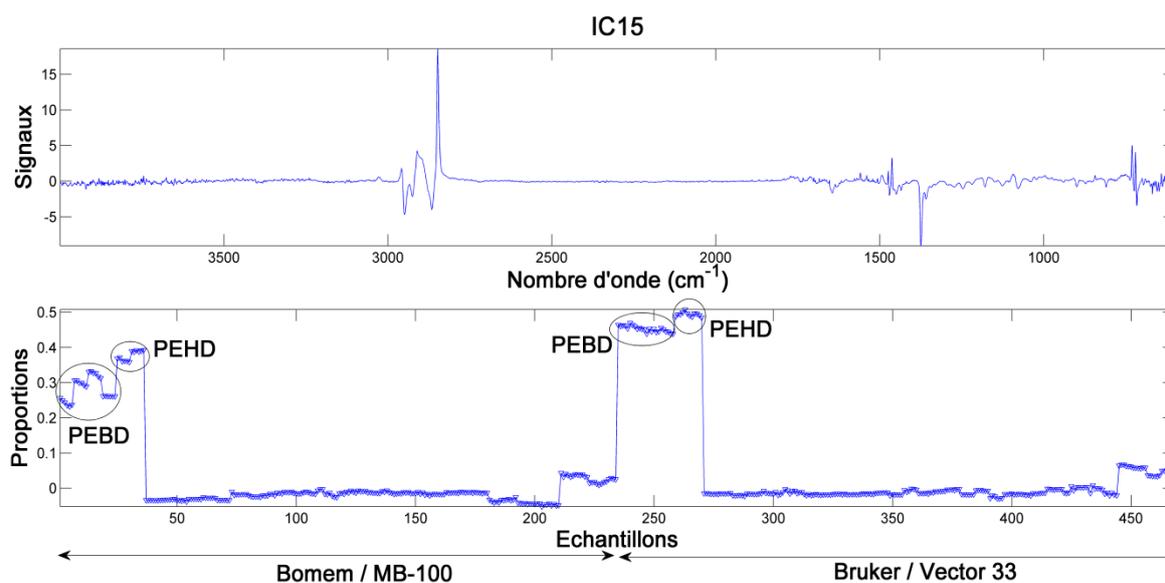


Figure 3-78 : Signaux extraits par IC15 et proportions des échantillons analysés montrant la discrimination des PE par les deux spectromètres.

Tableau 3-13 : Bandes d'absorption MIR responsables de la discrimination des échantillons en PP et ceux en PE (PEHD et PEBD).

Polymère	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Attribution
PP	2961-2952-2926 / 2842	Élongation : -C-H antisym. / sym. (-CH ₃ et -CH ₂)
	1377	Déformation : -C-H (CH ₃) sym
	1168	Déformation : -CH ₃ (rotation)
	998	Déformation : -CH ₂ - (balancement)
	972	Élongation : C-C
	841	Déformation : -CH ₂ - (rotation)
PEHD	2910/2848	Élongation : C-H (-CH ₂ -) antisym./sym.
	1463	Déformation : C-H sym. (dans le plan)
PEBD	730-719	Déformation : (-CH ₂ -) _n (n>6) C-H (rotation)
	2915	Élongation : C-H (-CH ₂ -) antisym.
	1375	Déformation : C-H sym. (dans le plan)
	717	Déformation : (-CH ₂ -) _n (n>6) C-H (rotation)

En considérant toutes les discriminations, nous pouvons constater que les mêmes efficacités ont été obtenues avec les deux spectromètres : « Vector 33 » et « MB100 ». Ces résultats confirment la reproductibilité de notre approche. En outre et dans tous les cas, des efficacités de séparation de l'ordre de 100% étaient obtenues, indépendamment des caractéristiques du spectromètre utilisé et des caractéristiques des échantillons (couleurs, épaisseurs et texture de la surface), et tout cela avec un minimum de manipulation des données (l'approche a considéré les empreintes globales). Ces performances ont été assurées principalement par la capacité de l'ICA à extraire des signaux « purs », spécifiques à la nature du polymère, en dépit de toutes les autres hétérogénéités. La contamination de la surface constitue un paramètre qui aurait pu être étudié car elle pourrait constituer une difficulté dans l'analyse des matériaux souillés en vue de leur recyclage. Cependant, notre travail a été conçu en tant qu'étude de faisabilité à l'échelle laboratoire. Des travaux complémentaires de développement et d'adaptation seront nécessaires pour que l'approche puisse être extrapolée à l'échelle industrielle. Nos travaux n'ont pas juste prouvé la faisabilité de la méthode mais ils ont aussi servi à la construction d'un modèle ICA qui assure les discriminations en question. Un échantillon inconnu pourrait être simplement analysé par MIR. Ses proportions seront calculées par la relation : $\mathbf{A}=\mathbf{X}\cdot\mathbf{S}^T\cdot(\mathbf{S}\cdot\mathbf{S}^T)^{-1}$. En les comparant avec les proportions sur les 5 ICs discriminantes, la nature de ce matériau pourrait être directement identifiée.

2. ÉVALUATION DES INTERACTIONS P-FCM / HUILES VÉGÉTALES

Nous présenterons dans ce paragraphe les approches développées pour l'évaluation des interactions entre les p-FCMs et les huiles végétales. Dans ce qui suit sont présentés les différents travaux qui ont permis de construire une démarche globale associant les empreintes spectrales et chromatographiques aux techniques d'analyse multivariée, en réponse à l'objectif principal de la thèse. Dans le contexte du projet PCSI-AUF (2011-2013) « étude des interactions emballages-aliments, cas du conditionnement des huiles d'olive par le PET », des analyses ont été effectuées sur des huiles de tournesol en contact avec différents matériaux. Ce travail a été mené lors du Master de « Nathalie Hayeck » et auquel j'ai contribué pendant la première année de ma thèse. Ma contribution a porté sur la partie concernant les identifications des composés détectés par HS-SPME/GC-MS ainsi que sur les interprétations des résultats obtenus suite aux traitements chimiométriques appliqués.

Au cours de la thèse, l'huile d'olive a été principalement étudiée, compte tenu de son intérêt économique pour les pays méditerranéens parmi lesquels figure le Liban. Les interactions ont été effectuées avec des bouteilles en PET et des contenants en PP, vu leurs usages courants en tant qu'emballages de matrices alimentaires lipidiques, telles que les huiles végétales. En effet, les applications du PET dans le secteur des emballages des huiles végétales sont de plus en plus nombreuses, vu les caractéristiques physico-chimiques de ce matériau relativement inerte vis-à-vis des interactions p-FCMs/aliment, et ses qualités dont la transparence, la recyclabilité etc. (Cecchi, Passamonti, & Cecchi, 2010; Cecchi et al., 2009; Kanavouras et al., 2006). Quant au PP, il est utilisé sous la forme de bouteilles, de contenants, de gallons etc. pour l'emballage de matrices alimentaires lipidiques, parmi lesquelles figurent aussi les huiles végétales (Pristouri et al., 2010). En outre, des interactions avec le PLA ont été testées. Ce matériau biosourcé constitue une alternative de plus en plus intéressante aux polymères pétrosourcés. Toutefois, ses interactions avec les matrices alimentaires sont peu caractérisées. Par conséquent, nous avons inclus ce matériau dans notre étude afin de construire une vision sur son comportement vis-à-vis des interactions avec les matrices lipidiques.

Dans ce chapitre, la démarche du travail de thèse avait pour objectif de mettre en évidence les molécules ayant migré dans l'huile d'olive après un contact avec trois types de matériaux PET, PP et PLA. Plusieurs catégories de molécules sont impliquées dans ces interactions et comme nous l'avons évoqué dans le chapitre sur l'état de l'art, la démarche méthodologique va dépendre en grande partie de la volatilité des molécules en question. Ainsi, une approche

par HS-SPME/GC-MS a été développée pour l'analyse des migrants volatils, au vue de la complexité de leur analyse dans l'huile. Nous avons privilégié par ailleurs, pour l'ensemble des migrants, des approches par analyses directes des huiles d'olive, par fluorescence frontale 3D et ATR-MIR. Pour compléter cette évaluation, une quantification de la masse d'huile d'olive sorbée dans le matériau a été effectuée.

La démarche globale consistait à soumettre les huiles à des interactions accélérées avec les p-FCMs, à des températures de 40°C et pendant des durées de contact allant jusqu'à 30 jours. Les huiles étaient ensuite analysées par les différentes techniques, soit la HS-SPME/GC-MS, la fluorescence frontale 3D et l'ATR-MIR. Les empreintes globales, spectrales et chromatographiques, ont été traitées par les techniques chimiométriques appropriées, afin d'extraire les informations les plus pertinentes quant aux phénomènes d'interaction entre le matériau et les huiles végétales. Le même lot d'échantillons d'huile d'olive a été analysé par les différentes techniques, nous permettant d'acquérir des informations complémentaires pour établir une vision complète des phénomènes d'interactions impliqués.

2.1. Évaluation des interactions p-FCMs / huiles végétales : les migrants volatils

Les huiles végétales constituent l'une des matrices alimentaires les plus complexes au niveau de la composition en substances volatiles. Cette composition est principalement responsable du profil organoleptique de l'huile et regroupe, entre autres, des aldéhydes, des alcools, des esters et des cétones (Morales, Rios, & Aparicio, 1997). La majorité de ces composés volatils sont produits par des voies enzymatiques telles que la lipoxygénase, favorisant la formation de composés C₆ à partir des hydroperoxydes de l'acide linoléique et linoléique (Angerosa et al., 2004). Dans cette partie du travail, notre objectif consistait à évaluer les interactions entre les p-FCMs et les huiles végétales, au niveau des migrants volatils. L'approche globale se base sur une analyse par HS-SPME/GC-MS suivie par le traitement des empreintes (TICs et cubes de données) par les techniques chimiométriques appropriées (PCA, ICA et ComDim). Le défi de l'approche en question est de pouvoir mettre une évidence des contaminants volatils provenant du matériau plastique par la migration, parmi tous les composés volatils initialement présents dans l'huile.

Dans ce qui suit, nous présentons premièrement un résumé de principaux résultats obtenus dans le cadre des tests d'interactions effectués sur les huiles de tournesol. Nous rappelons que la majorité des résultats sur les huiles de tournesol a été obtenue en collaboration pendant le stage Master de « Nathalie Hayeck », qui s'est déroulé dans le cadre du projet PCSI-AUF

(pour plus de détails sur les résultats se référer à l'**annexe 7**). Ce récapitulatif des résultats sur les huiles de tournesol est complété par une étude bibliographique plus étendue. Les conclusions tirées à partir de ce travail nous ont servi de base pour la construction de la démarche adoptée dans le cadre des interactions avec les huiles d'olive.

2.1.1. Étude préliminaire : interaction entre le PET et l'huile de tournesol par HS-SPME/GC-MS couplée à la PCA, l'ICA et la CCSWA

Pour aborder la problématique de l'interaction p-FCMs / huile, au niveau de la migration des composés volatils, nous avons commencé par l'étude de l'interaction de l'huile de tournesol filtrée et désodorisée avec les bouteilles en PET. Cette huile présente l'avantage de renfermer une faible quantité de composés volatils, relativement à l'huile d'olive extra-vierge. Trois marques ont été testées (A, O et L), emballées dans des bouteilles en PET de 1 L.

Les interactions ont été établies par « remplissage ». Les huiles étaient conservées dans leurs bouteilles en PET et soumises à des conditions d'interaction accélérée, à 40°C et pendant 30 jours. Des échantillonnages ont été effectués chaque 10 jour. En parallèle, des huiles étaient conservées dans des flacons en verre et ont servi comme témoins pour chaque durée d'interaction. L'ensemble des échantillons analysés par HS-SPME/GC-MS était ainsi constitué par 21 huiles (revoir **tableau 2-9**). La **figure 3-79** représente un exemple d'un chromatogramme TIC obtenu suite aux analyses HS-SPME/GC-MS des huiles de tournesol.

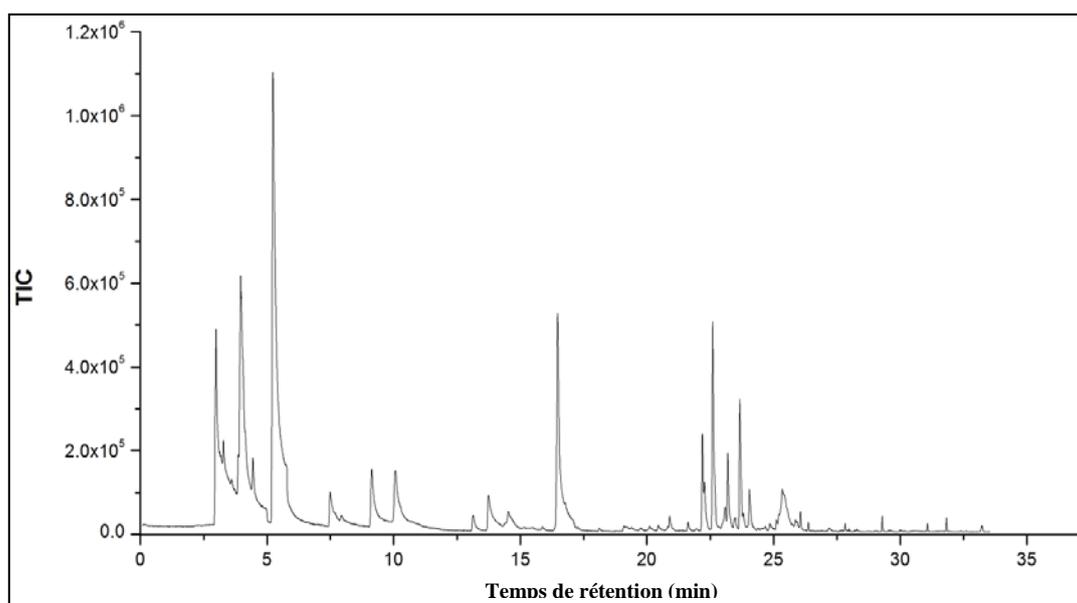


Figure 3-79 : Exemple d'un chromatogramme TIC obtenus suite à l'analyse de l'huile de tournesol par HS-SPME/GC-MS.

Dans une première étape, nous avons identifié les pics figurant dans le profil HS-SPME/GC-MS des huiles de tournesol. Les propositions d'identification sont regroupées dans le **tableau 3-14**. La liste des composés identifiés regroupe majoritairement des substances volatiles provenant de la composition naturelle de l'huile de tournesol. Des produits d'oxydation secondaire de l'huile ont pu être mis en évidence, tels que le 2-butenal et l'hexanal ainsi que beaucoup d'autres composés carbonylés.

Cependant, aucune information n'a pu être mise en évidence concernant la migration de contaminants volatils provenant des bouteilles en PET. Par conséquent, la PCA, l'ICA et la CCSWA ont été appliquées dans une tentative d'extraire les informations pertinentes quant à la migration des composés volatils du PET vers l'huile de tournesol. Les familles des BTEXS et des phtalates étaient principalement visées. D'ailleurs, ces molécules ont été mises en évidence dans les bouteilles en PET analysées dans la première partie de ce chapitre, ce qui justifie de plus ce choix.

Tableau 3-14 : Tentatives d'identification des composés volatils détectés dans l'huile de tournesol.

Tr (min)	Composé identifié	N° CAS	Qualité de l'identification (%)
7,54	2-butenal	4170-30-3	91
9,17	1-penten-3-ol	616-25-1	80
10,11	Pentanal	112-62-3	87
13,19	2-ethylpropenal	922-63-4	91
13,78	2-pentenal	1576-87-0	81
15,91	1-Octene	111-66-0	90
16,50	Hexanal	66-25-1	94
20,91	n-heptanal	111-71-7	91
22,21	1-(1-cyclohexen-1-yl) éthanone	932-66-1	83
22,62	2-heptenal (E)	18829-55-5	94
23,21	1-octen-3-ol	3391-86-4	72
23,69	2,4-heptadienal, (E, E)	4313-03-5	95

2.1.1.1. Analyse en composantes principales (PCA)

Une PCA avec 4 composantes principales (représentant plus que 95% de la variabilité dans les données) a été effectuée sur les TICs de toutes les huiles analysées par HS-SPME/GC-MS. La matrice avait les dimensions suivantes :

- 21 lignes : les 21 échantillons d'huile correspondant aux différentes durées d'interaction.
- 1560 colonnes : les temps de rétention couvrant l'empreinte globale entre 0 et 35 min.

Deux PCs ont été sélectionnées comme présentant des informations pertinentes quant aux objectifs de cette étude: PC1 et PC3 (**figure 2-annexe 7**), dont les résultats renfermaient des informations intéressantes quant aux phénomènes d'interactions entre le plastique et l'huile. Chacune des figures est divisée en deux compartiments. Dans le premier, les mêmes *scores* des 21 TICs sont représentés, mais à chaque fois marqués différemment : 0, 10, 20 et 30 indiquant la durée d'interaction de l'échantillon en question, P et V si l'échantillon a été conservé dans sa bouteille en PET ou bien dans les flacons en verre et A, O, L le type d'huile considérée. Dans le deuxième compartiment, les *loadings* sont représentés en fonction des temps de rétention, couvrant la totalité de l'empreinte (0-35 min).

D'après les *scores* des échantillons sur PC1 et PC3 (**figure 2-A et 2B respectivement-annexe 7**), nous pouvons remarquer que les huiles conservées dans les bouteilles en PET (P) se séparent de celles conservées dans les flacons en verre. Cette séparation se remarque pour les trois types d'huiles (A, O et L), indifféremment, et présente une légère croissance avec la durée d'interaction. En consultant les *loadings*, nous constatons que l'hexanal ($t_r = 16,50$ min), est principalement responsable de cette discrimination. Nous pouvons ainsi dire que l'hexanal s'est formé en plus grandes quantités dans les huiles conservées dans les bouteilles en PET. L'hexanal est un produit d'oxydation secondaire de l'acide linoléique de l'huile de tournesol (Choe & Min, 2006; María D Guillén, Goicoechea, Palencia, & Cosmes, 2008). La perméabilité du PET à l'oxygène pourrait contribuer à une oxydation plus poussée de cet acide gras insaturé. En effet, Velasco et al. (Velasco & Dobarganes, 2002) ont montré qu'à des températures modérées, comme celles utilisées dans notre étude, la formation des produits carbonylés est amorcée du fait de la grande solubilité de l'oxygène dans l'huile. Plusieurs autres études ont montré que l'oxydation des huiles est accentuée dans les contenants en plastique, en comparaison avec le verre, vu leur perméabilité à l'oxygène (Kucuk & Caner, 2005; Méndez & Falqué, 2007).

Un autre pic est impliqué dans les discriminations mises en évidence par PC3 (**figure 2-B-annexe 7**). Ce pic a été identifié comme étant le xylène ($t_r = 20,4$ min). Il est plutôt présent dans les huiles conservées dans les flacons en verre, du fait de la contribution négative de son pic. Dans ce cas, nous assistons probablement à une évaporation de cette molécule, initialement présente dans l'huile. Sa quantité diminue dans les huiles-PET par conséquence à sa perméation à travers le polymère ou les bouchons. La présence initiale du xylène dans nos huiles pourrait être due à une migration à partir du PET, connaissant que cette substance figure comme l'un des principaux produits de dégradation du PET et est aussi impliquée dans

le procédé de fabrication de l'acide téréphtalique (Fabris et al., 2010). D'autres références bibliographiques indiquent que le xylène pourrait avoir des sources endogènes à l'huile (Haddada et al., 2007). Il pourrait aussi provenir d'une contamination durant le procédé de fabrication ainsi que durant le stockage (Gilbert-López et al., 2010).

2.1.1.2. Analyse en composantes indépendantes (ICA)

L'ICA a été appliqué sur la matrice des TICs (21×1560). D'après ICA_by_blocks, 4 ICs se sont avérées corrélées (**annexe 3.4-a et b**).

IC1 et IC2 (**figure 3-A et 3-B respectivement-annexe 7**) soulignent de nouveau l'implication du pic de l'hexanal dans la discrimination des huiles conservées dans les bouteilles en PET de celles conservées dans les flacons en verre. La discrimination sur IC1 est similaire à celle soulignée par PC1. Toutefois, elle est plus nette et l'évolution en fonction du temps apparaît plus clairement, où l'intensité du pic de l'hexanal croît avec la durée de conservation. Dans IC2, le même pic, celui de l'hexanal, est impliqué dans la discrimination. Pour chaque type d'huile (A, O ou L), les proportions des huiles conservées dans les bouteilles PET (P) se trouvent en dessous des huiles conservées dans du verre (V). Toutefois, une discrimination supplémentaire peut être soulignée, celle des huiles A, dans lesquelles la quantité d'hexanal croît plus considérablement avec les durées d'interactions allant de 0 jusqu'à 30 jours. Nous pouvons aussi remarquer que l'huile L, qui est la plus jeune, est la moins impliquée dans la discrimination sur IC2. Étant donné que l'hexanal est un produit d'oxydation secondaire, ces observations pourraient être expliquées par le fait que les huiles A (date de production 2009) présentent un état d'oxydation plus avancé que les huiles O et L, plus récentes (dates de productions : 2010 et 2011).

D'après les proportions des huiles selon IC3 (**figure 3-C-annexe 7**), nous pouvons toujours mettre en évidence la discrimination entre les huiles P et les huiles V. Toutefois, cette discrimination peut être clairement attribuée dans ce cas à l'apparition du xylène dans les huiles P. Les 3 marques (A, O et L) sont discriminées par l'apparition de ce composé. Cependant, les huiles L sont les plus concernées. En effet, la quantité de xylène augmente dans ces huiles, même après 10 jours de conservation, et se stabilise au bout de 20 et 30 jours. Cette observation ne peut être due qu'à la migration du xylène, provenant des bouteilles en PET ou bien de leurs bouchons en PEHD. La migration marquée du xylène dans les huiles L pourrait être due à deux raisons : les bouteilles de la marque L renferment des résidus de xylène plus importants que les autres bouteilles ou bien la migration du xylène dans les

bouteilles A et O a déjà atteint un plateau, contrairement aux huiles L, qui sont les plus jeunes, où cette migration a pu être mise en évidence.

IC4 (**figure 3-D-annexe 7**) a permis de mettre en évidence une discrimination spécifique des huiles anciennes (A et O) conservées dans le PET par rapport à ces mêmes huiles dans le verre. Elle est principalement due à l'évolution du 2-pentenal dans ces huiles en fonction de la durée d'interaction. Cet aldéhyde est un produit d'oxydation de l'huile et un indicateur majeur de son rancissement (Kiritsakis, 1998). L'heptanal est aussi impliqué dans la discrimination observée sur IC4. Toutefois, il se trouve en plus grandes quantités dans les huiles L. Cet aldéhyde pourrait avoir comme origine la β -scission du radical alkoxyde formé à partir du 12-hydroperoxy-trans-8-trans-10-octadecadienoate. Ce dernier est formé par l'oxydation de l'acide cis-9-trans-11-linoléique (Hämäläinen, Sundberg, Hase, & Hopia, 2002).

En conclusion, l'ICA a permis d'obtenir des discriminations plus spécifiques que celles soulignées par la PCA, telles que celles des huiles A et L. En outre, elle a permis de mettre en évidence deux sortes de phénomènes liés aux interactions emballage/huile : la migration de contaminants volatils (xylène) ainsi que la perméation de l'oxygène amorçant l'oxydation des huiles, mise en évidence par la formation de produits d'oxydation secondaires tels que l'hexanal, l'heptanal et le 2-pentenal. Nous pouvons considérer qu'IC1, IC2 et IC4 sont liées au phénomène d'oxydation de l'huile alors qu'IC3 est reliée au phénomène de migration à partir de la bouteille en PET ou de son bouchon en PEHD.

2.1.1.3. Analyse multi-tableaux (CCSWA, ComDim)

Le traitement des TICs constitue une approche réductrice, vu la grande part de l'information qui n'est pas prise en compte et qui se trouve dans les spectres de masse. Afin de surmonter ce problème, l'analyse multi-tableaux a été envisagée. Dans ce cas, les différents tableaux étaient formés par les EIC (*extracted ion chromatograms*) pour les m/z regroupés dans le **tableau 2 de l'annexe 7**. Ce choix a été effectué en fonction des contaminants visés par ce travail et qui sont les BTEXS et les phtalates.

Suite à l'exportation des différents tableaux correspondant aux 8 m/z sélectionnés, ComDim a été appliquée sur le cube de données ayant les dimensions : $21 \times 1560 \times 8$. Le traitement a été effectué avec 9 composantes communes (CCs). Elles sont représentées dans la **figure 4 de**

l'annexe 7, selon le type du contenant (PET : P ou Verre : V), le type d'huile (A, O ou L) et la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 jours).

D'après les *scores*, nous pouvons remarquer que CC1 discrimine les huiles A et O conservées dans les bouteilles en PET (P) des huiles A et O dans les flacons en verre. Les saliences des différents tableaux sur CC1 (**figure 5-annexe 7**), montrent l'implication des m/z : 77, 91, 92, 105 et 106 dans cette discrimination. Ces m/z correspondent au benzène (ou fragment benzène), éthylbenzène et xylène. Deux informations peuvent être tirées de ces résultats : (i) les huiles A et O (les plus anciennes) sont discriminées de l'huile L, probablement du fait de leurs teneurs initiales élevées en BTEXS, avant les tests d'interactions. (ii) Pour les huiles A et O, les huiles P sont discriminées des huiles V du fait de plus grandes quantités de BTEXS, ayant probablement migré des bouteilles en PET ou de leurs bouchons en PEHD.

Les CCs restantes ont pu mettre en évidence une discrimination des huiles L selon CC3. Les huiles L (P) se discriminent clairement des huiles L (V). Les saliences sur cette CC, montrent l'implication de l'ion à m/z : 75 (benzène ou fragment benzène) dans cette discrimination. Toutefois, nous remarquons que cette implication diminue en fonction de la durée d'interaction. Cet ion pourrait avoir plusieurs sources endogènes et exogènes à l'huile de tournesol. Il serait le produit de fragmentation de beaucoup de composés présents dans l'huile de tournesol (María D Guillén et al., 2008). En outre, il pourrait provenir du PET des bouteilles ou bien du PEHD des bouchons. En effet, le benzène a été identifié comme l'un des composés volatils qui présente un risque de migration à partir du PEHD (Skjevraak, Due, Gjerstad, & Herikstad, 2003). Sa diminution au cours du temps pourrait être en lien avec son évaporation et sa perméation à travers les bouteilles en PET ou les bouchons en PEHD au cours du test d'interactions accélérées.

CC4 a permis de mettre en évidence la discrimination entre les 3 types d'huiles de tournesol étudiées : A, O et L. En consultant les saliences, nous constatons l'implication des ions attribués au styrène et au xylène. Les teneurs de ces composés volatils varient entre les 3 huiles. Cette variation pourrait être attribuée aux différences dans les emballages qui ont été préalablement utilisés pour la conservation de ces huiles (différents PET), dans les procédés de fabrication, dans les conditions de stockage, dans les variétés végétales etc.

Selon les saliences sur CC5 et CC6, nous avons pu détecter l'ion 177 qui a été attribué au DEP. Cependant, sa présence n'induit aucune discrimination significative entre les scores des

échantillons sur les CCs en question. Cela pourrait être dû au fait que cette substance existe dans les huiles mais n'évolue pas en fonction des conditions d'interactions appliquées. La présence des phtalates dans les huiles, a été mise en évidence dans plusieurs travaux scientifiques (Nanni et al., 2011; Rios et al., 2010). Toutefois, leurs origines restent difficilement attribuables à une seule source et sont principalement dues à des contaminations croisées et extérieures au matériau d'emballage ou bien de l'huile de tournesol.

Les trois techniques d'analyse multivariée utilisées (PCA, ICA et CCSWA) ont permis de mettre en évidence deux phénomènes liés aux interactions p-FCMs / huile et qui sont la perméation de l'oxygène favorisant l'oxydation de l'huile ainsi que la migration de BTEXS à partir du matériau plastique vers l'huile. Dans le premier cas, l'implication de l'hexanal, de l'heptanal et du 2-pentenal a pu être soulignée, comme étant des marqueurs de l'oxydation des huiles de tournesol étudiées. Dans le deuxième cas, les BTEXS, surtout le xylène et l'ion benzène, ont pu être mis en évidence comme principaux composés volatils présentant un risque de migration à partir des bouteilles et leurs bouchons, vers les huiles en contact.

2.1.2. *Interaction entre les PP, les PLA et l'huile d'olive par HS-SPME/GC-MS couplée à l'ICA.*

Dans cette partie du travail, nous avons procédé à une évaluation des interactions de p-FCMs en PP et PLA avec l'huile d'olive. La première partie concerne la caractérisation de ces interactions en analysant les composés volatils de l'huile par HS-SPME/GC-MS. Dans l'étude préliminaire sur les huiles de tournesol, un certain nombre de difficultés ont été mises en évidence quant au phénomène de migration des composés volatils à partir des p-FCMs. Elles peuvent être rapportées à deux causes principales :

- Les interactions étaient effectuées « par remplissage » où les huiles de tournesol étaient conservées dans leurs bouteilles en PET durant la période d'interaction à 40°C. Ainsi, la perméabilité à l'oxygène du matériau et son impact sur le profil des composés volatils des huiles ont probablement contribué à la complexité du système étudié.
- Les conditions expérimentales de l'extraction des huiles de tournesol par HS-SPME étaient inspirées de la littérature. Elles étaient adaptées à l'analyse en question sans optimisation préalable.

Pour s'affranchir du facteur « perméabilité », nous avons décidé, dans le cadre des interactions menées dans la thèse, d'adopter des tests d'interaction « par immersion ». Ils consisteront à découper le p-FCMs et le placer en immersion totale dans l'huile d'olive et cela dans des flacons en verre complètement étanches. Quant aux conditions de la HS-SPME/GC-MS, cette procédure a été optimisée en fonction des familles de contaminants volatils tels que les BTEXS et les phtalates, mais aussi les aldéhydes et les alcanes linéaires qui ont été identifiés dans la première partie du travail dans les PET.

2.1.2.1. Optimisation de l'extraction HS-SPME des contaminants volatils à partir des huiles d'olive

La procédure expérimentale consistait à doper l'huile par un mélange de contaminants volatils (BTEXS, phtalates, aldéhydes et alcanes linéaires). Le plan d'expériences a été ensuite appliqué afin d'optimiser les quatre facteurs suivants : masse d'huile, température d'extraction, durée d'extraction et durée d'incubation. Douze réponses expérimentales étaient considérées pour l'optimisation et consistaient en les surfaces des pics des 13 contaminants volatils sélectionnés, les pics du méta- et du para-xylène étant coélués. Le critère d'optimisation était la maximisation des surfaces de chacun des pics en question. Une attention particulière a été accordée aux positions des pics des contaminants sélectionnés et le fait qu'ils ne soient pas superposés à des pics provenant de l'huile. Dans ce qui suit, nous présentons une sélection des surfaces de réponses obtenues, surtout en fonction des durées et températures d'extraction, étant donné qu'ils sont les plus influents parmi les facteurs étudiés.

D'après les surfaces de réponses, représentées dans la **figure 3-80**, nous constatons que l'extraction des BTEXS est maximale pour des faibles températures d'extraction. Ce comportement pourrait être interprété par le fait qu'à températures élevées, le coefficient de partage « espace de tête-fibre » des BTEXS sera privilégié pour l'espace de tête, vu la grande volatilité des composés en question.

Dans le cas du benzaldéhyde (**figure 3-81**), nous pouvons remarquer que les plus grandes surfaces de pics chromatographiques sont assurées par des températures vers le milieu du domaine de variation et des durées d'extraction tendant vers son extrémité supérieure. Le dodécane (**figure 3-81**) présente des maximums d'extraction aux faibles températures, mais pour les durées d'extraction les plus longues.

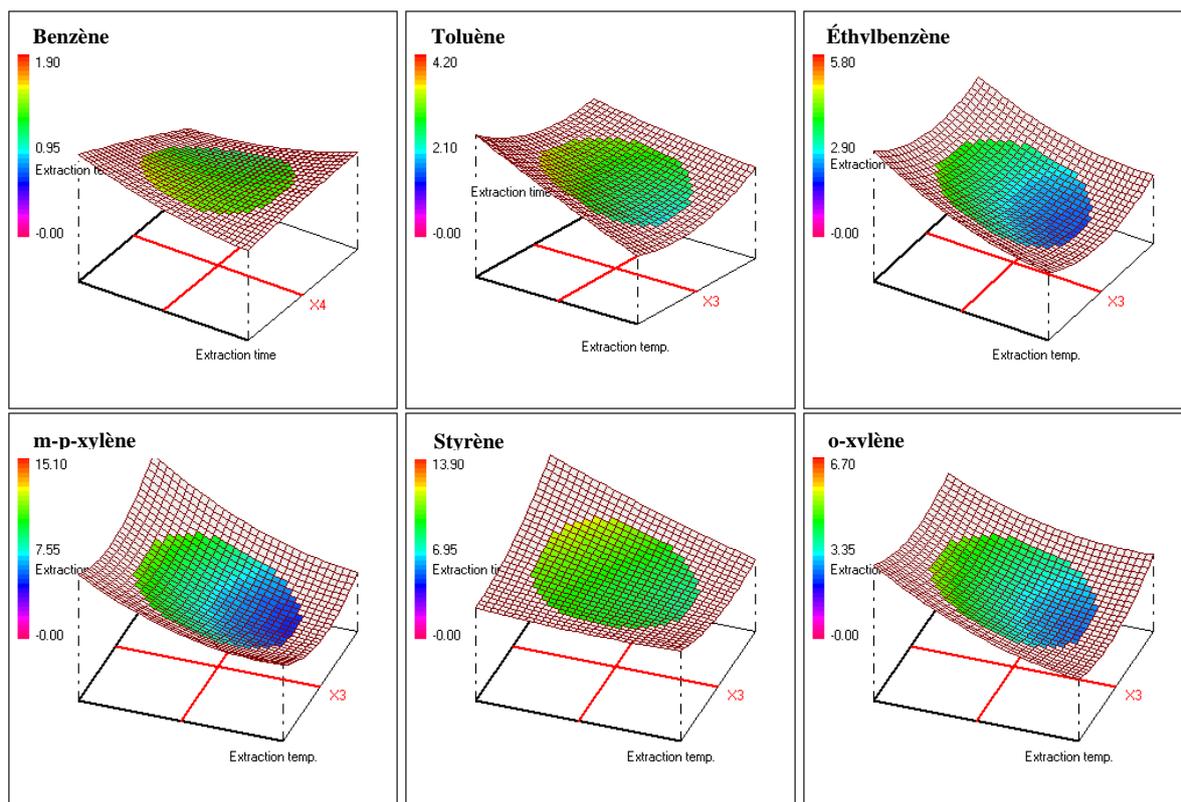


Figure 3-80 : Surfaces de réponses obtenues pour les BTEXS, en fonction des températures et des durées d'extraction.

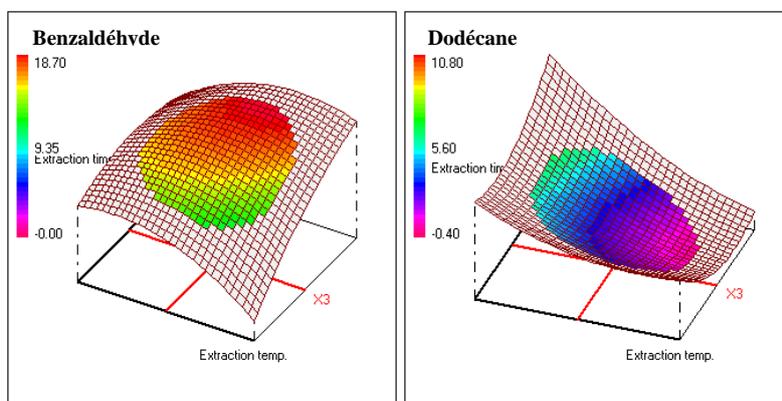


Figure 3-81 : Surfaces de réponses obtenues pour le benzaldéhyde et le dodécane, en fonction des températures et des durées d'extraction.

D'après les surfaces de réponses obtenues pour les phtalates (**figure 3-82**), nous constatons que des maxima sont atteints avec les durées d'extraction les plus longues et pour les températures les plus élevées. Ce constat pourrait être expliqué par le caractère semi-volatil et plus hydrophobes des phtalates, relativement aux autres contaminants étudiés. Leur extraction à partir de l'huile nécessite ainsi des durées d'extraction longues (contact fibre SPME et espace de tête) et des températures élevées.

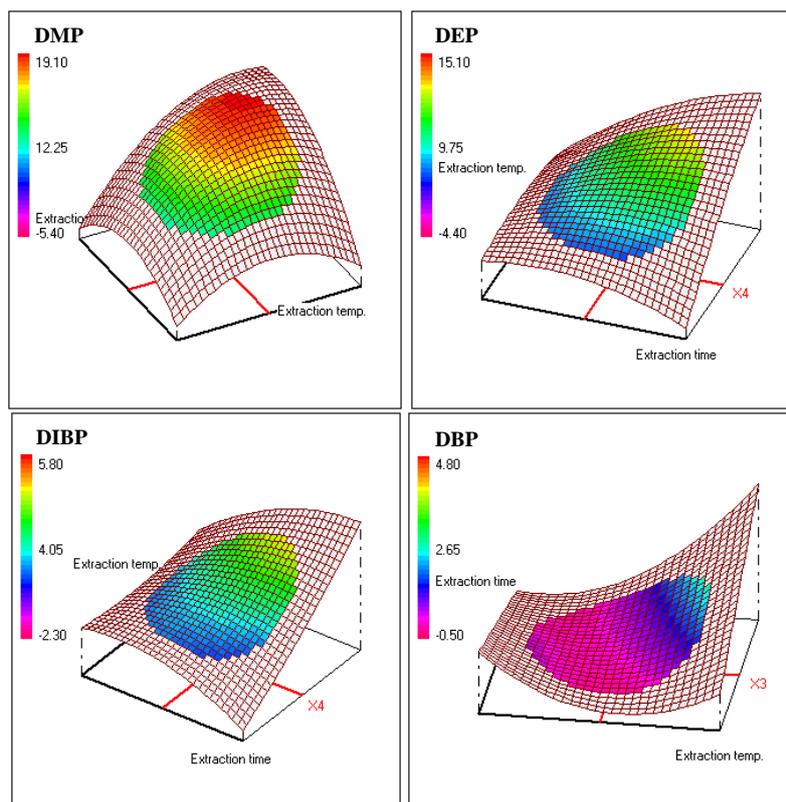


Figure 3-82 : Surfaces de réponses obtenues pour les phtalates, en fonction des températures et des durées d'extraction.

Suite à l'exploitation graphique des figures des surfaces de réponses, une fonction de désirabilité unilatérale gauche a été appliquée, ayant pour objectif de maximiser chacune des réponses étudiées. Les optima sont regroupés dans le **tableau 3-15**.

Tableau 3-15 : Conditions optimales de l'extraction HS-SPME des composés volatils à partir de l'huile d'olive.

Facteurs à optimiser	Optimum
Masse de l'échantillon	2 g
Durée d'incubation	6,5 min
Durée d'extraction	72 min
Température	85°C

La répétabilité des conditions optimales a été testée en considérant les surfaces des contaminants volatils en question. Pour 6 répétitions, la répétabilité a été calculée pour chacun des 12 pics. Les valeurs se distribuaient entre 4,6 et 13,9 % avec une moyenne de $9,96 \pm 3,61\%$. Ces conditions optimales ont été utilisées pour toutes les analyses ultérieures par HS-SPME/GC-MS des huiles d'olive.

2.1.2.2. Interaction PP-PLA/huile d'olive par HS-SPME/GC-MS couplée à l'ICA

Les tests d'interaction étaient effectués par immersion totale de 1 dm² de PP ou de PLA, dans 100 mL d'huile d'olive. Notre lot regroupait 22 flacons d'huiles en interaction et d'huiles témoins, pour les durées de contact allant de 0 jusqu'à 30 jours (revoir **tableau 2-10**). Suite aux tests d'interaction, les huiles étaient analysées en appliquant les conditions optimales de l'extraction HS-SPME/GC-MS. Trois répétitions ont été effectuées pour les huiles témoins et une pour chaque flacon d'interaction, à cause des contraintes logistiques en lien avec le nombre d'échantillons à analyser. La collection de chromatogrammes a été ensuite divisée en deux, une regroupant les huiles en interaction avec le PP et l'autre celles en interaction avec le PLA. Chaque collection regroupait 21 chromatogrammes : (4 huiles témoins pour t=0, 10, 20 et 30 j × 3 répétitions) + (3 huile en interaction pour t=10, 20 et 30 j × 3 répétitions) = 12 + 9 = 21. Les chromatogrammes des huiles de témoins étaient utilisés dans les deux matrices.

D'après la **figure 3-83**, nous pouvons remarquer la grande complexité des empreintes chromatographiques des huiles d'olive. Les empreintes des huiles en interaction avec le PP (**a**) sont très similaires à celles en interaction avec le PLA (**b**), à quelques pics près.

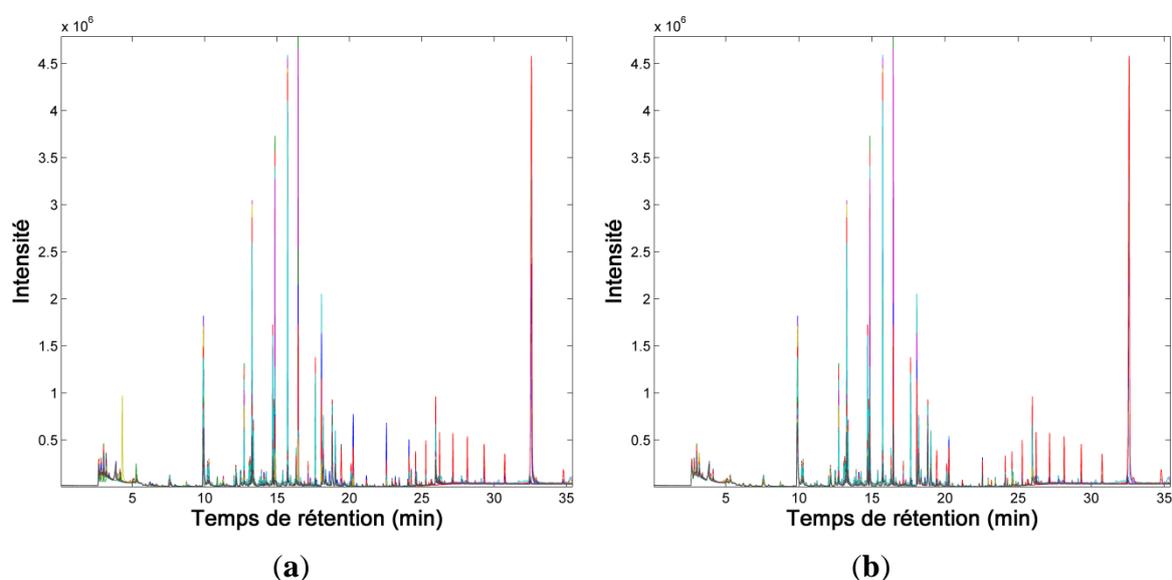


Figure 3-83 : Empreintes chromatographiques des huiles témoins et en interaction avec le PP (a) et le PLA (b).

Dans une première étape, nous avons tenté d'identifier les pics chromatographiques. Les propositions d'identification sont rassemblées dans le **tableau 3-16**. Les composés identifiés renferment, entre autres, des aldéhydes, des alcools, des esters, des composés aromatiques et quelques acides gras insaturés élués vers la fin du chromatogramme. La majorité de ces composés volatils a été répertoriée dans la littérature comme étant responsable des propriétés

organoleptiques de l'huile (Angerosa et al., 2004; Jiménez, Beltrán, & Aguilera, 2004; Kalua et al., 2007; Vichi et al., 2003). Les principaux pics des empreintes correspondent aux composés suivant : 2-hexenal, acétate de 3-hexényle, nonanal, alpha-copaène et alpha-farnésène.

Tableau 3-16 : Tentatives d'identification des composés volatils détectés dans l'huile d'olive.

Tr (min)	Composé identifié	N° CAS	Qualité de l'identification (%)
3,83	Acide acétique	64-19-7	86
5,32	3-methyl butanal	590-86-3	90
7,58	n-hexanal	66-25-1	90
9,88	2-hexenal (E)	505-57-7	98
10,19	2-hexèn-1-ol (E)	928-95-0	91
11,09	Styrène	100-42-5	81
12,47	2-hepténal	57266-86-1	97
13,07	Méthoxy méthyl benzène	538-86-3	83
13,19	2,4-heptadiénal (E)	4313-03-5	95
13,26	Acétate de 3-hexényle (Z)	3681-71-8	90
13,82	Alcool benzylique	100-51-6	96
13,93	3,7-diméthyl-1,3,6-octatriène	3779-61-1	96
14,69	n-nonanal	124-19-6	91
15,77	2-hydroxy-benzoate de méthyle	119-36-8	96
16,32	2-décénal	3913-81-3	90
17,64	alpha-copaène	3856-25-5	98
18,81	alpha-farnésène	502-61-4	97
19,64	Farnésol	4602-84-0	87
24,58	Acide palmitique	57-10-3	99
25,97	Acide trans-oléique	112-79-8	99

Extraire l'information pertinente quant aux interactions p-FCMs/huile, est d'une grande complexité, vu la forêt de pics représentée par les empreintes chromatographiques. Par conséquent, l'ICA a été appliquée dans l'objectif d'extraire les informations pertinentes quant aux interactions des matériaux plastiques avec l'huile d'olive.

Premièrement, ICA_by_blocks (**annexe 3.5-a, b et c**) et Random_ICA (**annexe 3.5-d, e et f**) ont été appliquées sur les deux matrices afin de déterminer le nombre optimal d'ICs. 4 ICs ont présenté une bonne corrélation entre les deux blocs établis à partir des matrices initiales. Ce nF_{opt} a été adopté pour la suite des traitements. Parmi les 4 ICs extraites et pour les deux matrices, 2 ICs ont présenté des informations pertinentes quant aux interactions entre les p-FCMs et les huiles d'olive : IC1 (**figure 3-84**) et IC3 (**figure 3-85**), dans le cas des interactions PP/huile d'olive et IC1 (**figure 3-86**) et IC2 (**figure 3-87**), dans le cas des interactions PLA/huile d'olive.

Les figures sont divisées en deux compartiments, hauts et bas : dans le premier, les mêmes proportions sont représentées avec trois annotations différentes, indicatives des répétitions (1, 2, 3), de la nature de l'échantillon (huile témoin : T ou en interaction : I) et la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 jours). Dans le deuxième compartiment, les signaux extraits sont représentés sur la globalité de l'empreinte.

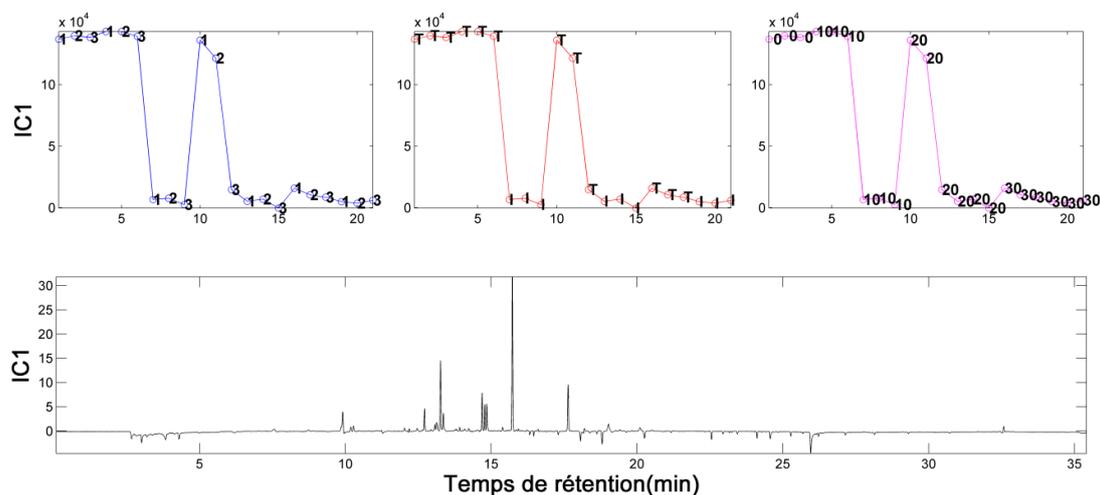


Figure 3-84 : Signaux extraits par IC1 et proportions correspondant aux 21 TICs (PP/huile), représentées en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 j).

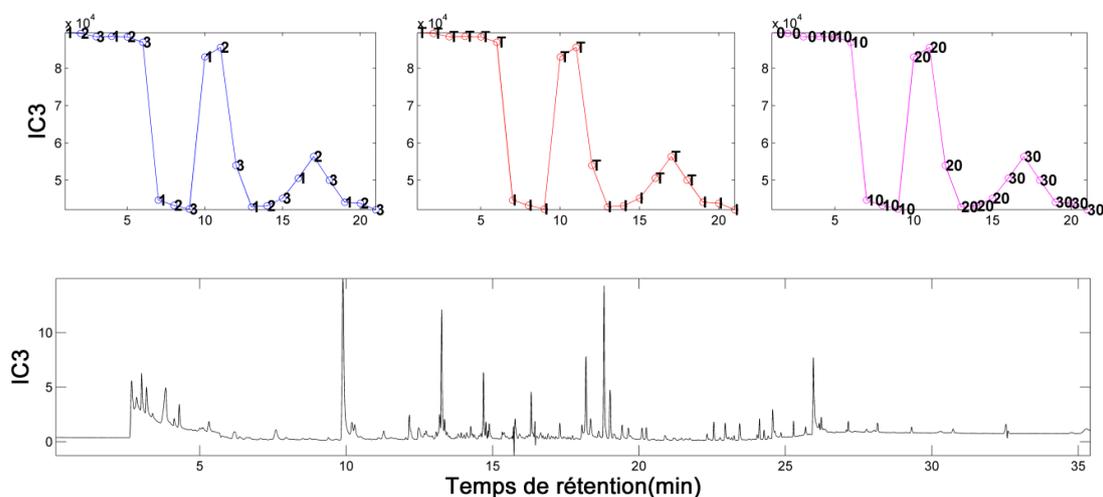


Figure 3-85 : Signaux extraits par IC3 et proportions correspondant aux 21 TICs (PP/huile), représentées en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 j).

Les deux ICs calculées pour la matrice regroupant les huiles en interaction avec le PP (figures 3-84 et 3-85), montrent des comportements similaires quant à l'évolution des proportions en fonction de la durée d'interaction. En fait, les proportions des huiles témoins (T) diminuent graduellement avec la durée d'interaction, tandis que celles des huiles en

interaction avec le PP (I) chutent à des valeurs très faibles après 10 jours de contact et restent faibles tout au long des 30 jours. Les proportions sur IC1 (**figure 3-86**) et IC2 (**figure 3-87**) obtenues dans le cas des huiles en interaction avec le PLA, présentent les mêmes évolutions. Le comportement des proportions relatives aux huiles témoins (T) est le même étant donné que les mêmes chromatogrammes ont été utilisés dans les deux matrices. Toutefois, les similitudes dans les comportements des proportions des huiles (I) suscitent des interrogations quant aux phénomènes d'interactions qui ont eu lieu entre les matériaux et l'huile.

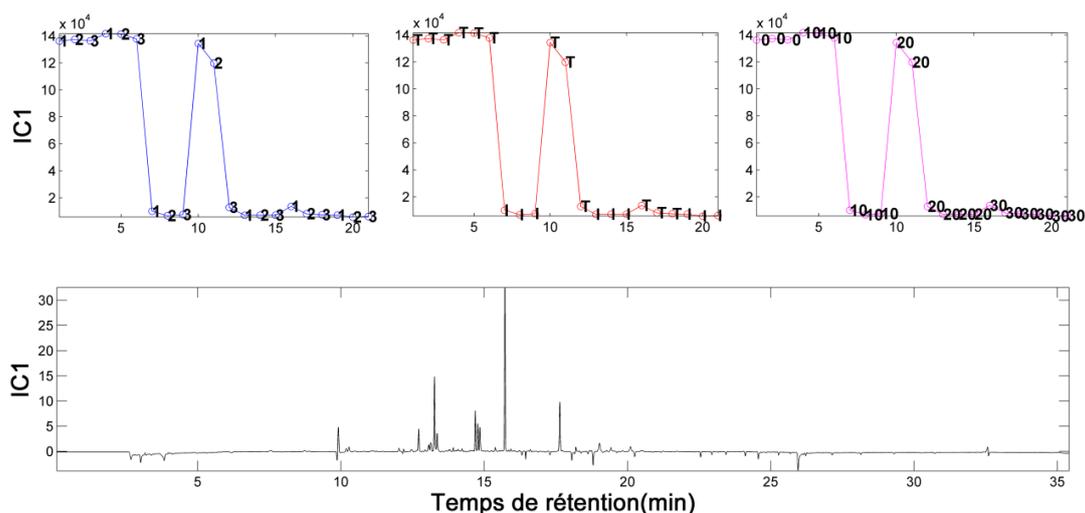


Figure 3-86 : Signaux extraits par IC1 et proportions correspondant aux 21 TICs (PLA/huile), représentées en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 j).

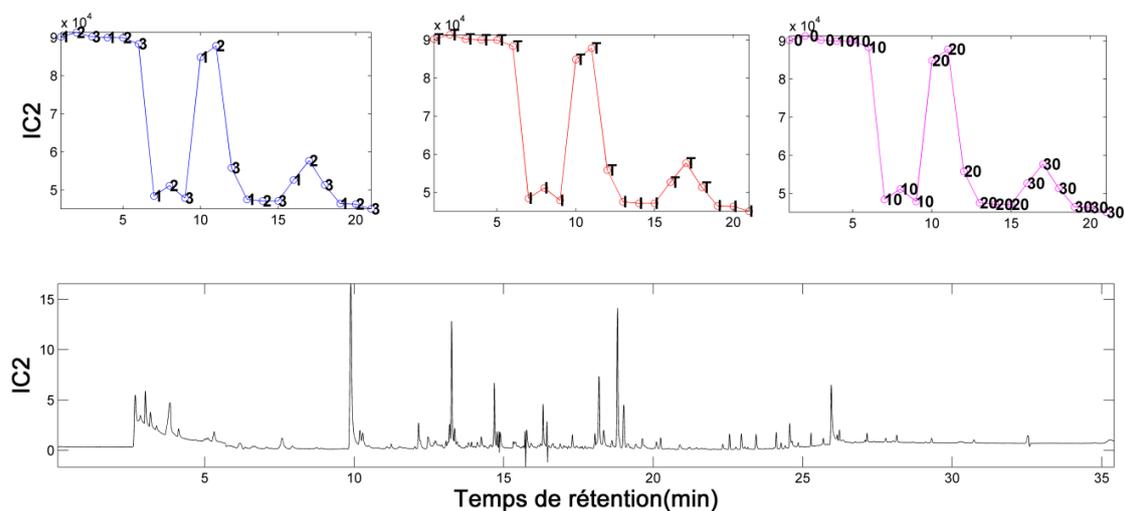


Figure 3-87 : Signaux extraits par IC2 et proportions correspondant aux 21 TICs (PLA/huile), représentées en fonction du numéro de la répétition (1, 2, 3), de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (0, 10, 20 et 30 j).

Le signal extrait par les deux IC1 correspond aux composés suivants : E-2-hexenal, acétate de Z-3-hexényle, n-nonanal, 2-hydroxy-benzoate de méthyle et alpha-copaène. Celui extrait par

IC3 (PP/huile) et IC2 (PLA/huile) met en évidence ces mêmes composés avec quelques substances supplémentaires tels que le 2-décenal, l'alpha-farnésène et l'acide oléique.

Bendini et al. (Bendini, Cerretani, & Salvador, 2009) et Kiritsakis (Kiritsakis, 1998) ont associé la présence du E-2-hexenal et de l'acétate de Z-3-hexenyle à la « note verte » de l'huile d'olive fraîche. Ces composés résultent principalement de la dégradation enzymatique de l'acide linoléique (Vichi et al., 2003). Le 2-hydroxy-benzoate de méthyle a été mis en évidence dans les huiles d'olive vierges (Angerosa, 2002; Flamini, Cioni, & Morelli, 2003; Haddada et al., 2007; Kandyliis et al., 2011). L'alpha-copaène et l'alpha-farnésène ont été aussi détectés dans les huiles d'olive vierges (Angerosa, 2002; Haddada et al., 2007; Kandyliis et al., 2011). Quant au n-nonanal et 2-décenal, ils étaient classés parmi les plus importants indicateurs volatils de l'oxydation de l'huile, formés à partir d'hydropéroxydes de l'acide oléique et caractérisés par des « *off-flavors* » à des très bas seuils de détection (Bendini et al., 2009; Frankel, 2010).

Dans les huiles témoins, en corrélant entre les signaux et les proportions de toutes les ICs, nous constatons que les surfaces des pics des molécules discriminantes selon les IC1 diminuent graduellement. Pour les signaux extraits par IC3 (PP/huile) et IC2 (PLA/huile), la diminution est plus faible pour les huiles témoins après 30 jours. L'oxydation, induite par l'oxygène de l'espace de tête des flacons ainsi que celui dissout dans l'huile, serait responsable de cette diminution des proportions des huiles témoins. En effet, Angerosa (Angerosa, 2002) a reporté que durant l'oxydation de l'huile d'olive, le (E) 2-hexenal subit une diminution importante de sa concentration alors que d'autres aldéhydes saturées et insaturés voient leurs taux augmenter. Cette même référence indique aussi que les aldéhydes insaturés peuvent subir des oxydations plus poussées produisant des composés d'« *off-flavor* » dans l'huile. Cette hypothèse pourrait expliquer la diminution de la quantité du 2-décenal. En outre, Frankel (Frankel, 2010) indique que la concentration du 2-hexenal dans l'huile d'olive, diminue en fonction de la durée de stockage et que le rapport « hexenal/E-2-hexenal » pourrait être utilisé comme indicateur du degré d'oxydation de l'huile. Par ailleurs, Vichi et al. (Vichi, Pizzale, et al., 2003) indiquent que l'alpha-farnésène et l'alpha-copaène sont normalement présents dans les huiles d'olive vierges non-oxydées. Ces deux molécules sont en quantité plus faibles dans des huiles soumises à des conditions de stockage accélérées, sous des températures modérées (60°C). Les mêmes attributions peuvent être

trouvées chez Cert et al. (Cert, Moreda, & Pérez-Camino, 2000) qui indiquent que l'alpha-farnésène se trouve dans les huiles d'olive vierges fraîches.

Dans les huiles en contact avec les plastiques, les surfaces des pics correspondant aux composés volatils discriminants chutent dramatiquement dès 10 jours de contact, contrairement aux huiles témoins qui restent au même niveau que l'huile à $t=0$. Un phénomène d'interaction avec le matériau serait responsable de cette diminution. Compte tenu de la grande surface de contact des p-FCMs ($1 \text{ dm}^2 \times 2$) par rapport au volume d'huile utilisé (100 mL), la sorption constituerait le phénomène impliqué. En effet, la sorption des acétates dans le PLA a été largement caractérisée montrant la grande affinité entre ces composés et le PLA, surtout l'acétate d'éthyle (Colomines et al., 2010; Salazar et al., 2012). L'un de nos composés discriminant, l'acétate de 3-hexényle, possède une structure similaire, qui expliquerait sa sorption. En outre, Ducruet et al. (Ducruet et al., 2007) ont montré que cette même molécule se sorbait dans les emballages en PET. Lebossé et al. (Lebossé et al., 1997) ont étudié la sorption de composés d'arôme dans les emballages en PP, parmi lesquels figuraient des aldéhydes linéaires (décanal et octanal). Dans notre cas, deux aldéhydes linéaires étaient concernés par le phénomène de sorption : n-nonanal et 2-décanal, ayant des longueurs de chaînes qui se rapprochent des molécules étudiées. En comparant entre les différentes proportions des huiles en interactions, nous remarquons que celles qui étaient en interaction avec le PP ont des proportions plus faibles que les huiles en interaction avec le PLA. Ce comportement pourrait être lié à la polarité des deux polymères étudiés. En effet, l'hydrophobicité du PP favoriserait la sorption de l'huile et de ses constituants volatils (Salazar et al., 2014).

D'après les résultats de cette partie, nous pouvons conclure que l'ICA a pu mettre en évidence deux phénomènes principaux : le premier lié à l'oxydation de l'huile d'olive et le second à un phénomène d'interaction du matériau avec l'huile qui serait responsable de la diminution brusque des constituants volatils dans les huiles en contact avec le PP et le PLA. L'utilisation des tests d'interaction par immersion nous a permis de soustraire l'effet de la perméation du p-FCMs. Toutefois, le phénomène d'oxydation intervenait toujours dû à l'oxygène dissout et celui qui se trouve dans l'espace de tête des flacons. La migration de contaminants volatils du p-FCMs vers l'huile n'a pas pu être directement mise en évidence. Elle a été masquée par le phénomène d'interaction mis en évidence, qui pourrait correspondre à une sorption des composés volatils de l'huile d'olive dans le matériau. Cette sorption

conduira probablement à un déséquilibre sélectif du profil aromatique de l'huile (Kiritsakis et al., 2002). Cette sélectivité pourrait être remarquée dans les profils des composés volatils discriminés par l'ICA.

- Quantification de la masse d'huile sorbée dans les p-FCMs

Tous les PP et les PLA en interaction avec l'huile d'olive étaient extraits afin de quantifier la masse d'huile sorbée, après 10, 20 et 30 jours de contact, permettant ainsi de compléter l'évaluation des interactions entre les p-FCMs et l'huile d'olive. La courbe d'étalonnage utilisée pour la quantification des masses d'huile sorbées dans les p-FCMs est représenté en annexe (**annexe 4**). Les surfaces des pics ont été obtenues suite aux analyses des extraits dérivés, par GC-FID.

La quantité d'huile sorbée dans le PP a augmenté en fonction de la durée d'interaction. En effet, la masse d'huile sorbée était de $12,65 \pm 0,96$ mg/dm² à t=10 jours. Elle a augmenté légèrement jusqu'à $15,16 \pm 1,77$ mg/dm² à t=20 jours, pour atteindre $17,30 \pm 0,34$ mg/dm² après 30 jours de contact. Dans le cas du PLA en interaction avec l'huile d'olive, la quantité sorbée était d'environ $11,71 \pm 2,49$ mg/dm², à partir de 10 jours et sans aucune augmentation significative même après 30 jours de contact.

En effet, Salazar et al. (Salazar et al., 2014) ont quantifié la masse d'huile de colza sorbée dans des barquettes en PLA. Les valeurs étaient aux alentours de 10 ± 1 mg/dm² pour l'huile de colza et 15 ± 1 mg/dm² pour l'huile de colza avec le β -carotène et cela après 28 jours de contact à 40°C. Ces résultats sont en accord parfait avec les nôtres, surtout que les barquettes utilisées par Salazar et al. étaient les mêmes barquettes que celles utilisées dans notre étude. Ce résultat nous conduirait à penser que la sorption de l'huile d'olive dans nos PLA aurait atteint rapidement un équilibre de sorption apparent après les 10 premiers jours de contact.

Le PP a sorbé des quantités plus importantes d'huile d'olive que le PLA. Ces résultats seraient en relation avec la nature hydrophobe et caoutchoutique du PP, favorisant ainsi la sorption des constituants de l'huile. En effet, Arora et Halek (Arora & Halek, 1994) ont indiqué que la sorption des triglycérides était plus élevée dans les PP que dans les PET, après 10 jours à 23°C et dépendait principalement de la nature du triglycéride. Cette même référence indique que les PP ont sorbé $4,4$ mg/dm² de tripalmitine, $2,93$ mg/dm² de trioléine et $1,3$ mg/dm² de trilinoléine, tandis que dans le PET, les niveaux étaient d'environ $1,2$ mg/dm², $0,6$ mg/dm² et $0,3$ mg/dm², respectivement. La tendance générale de la sorption

d'huile dans les matériaux polymériques, pourrait être interprétée par des considérations physico-chimiques simples. En fait, les polyoléfines hydrophobes et caoutchoutiques sorbent généralement plus d'huile que les polymères hydrophiles et vitreux (Salazar et al., 2014).

Les constituants volatils et non-volatils de l'huile d'olive pourraient se sorber dans la matrice polymère. La sorption des volatils affecterait le profil organoleptique des huiles, alors que celle des constituants non-volatils des huiles pourrait engendrer un gonflement du matériau (*swelling*), influençant ses propriétés thermomécaniques et amorçant la migration des contaminants vers l'huile en contact (Kanavouras et al., 2006; Kiritsakis et al., 2002; Lebossé et al., 1997). La sorption de l'huile d'olive mise en évidence ci-dessus pourrait confirmer le phénomène mis en évidence suite aux interactions PP-PLA / huile d'olive. Toutefois, une confirmation totale ne serait atteinte qu'après une analyse du matériau après contact avec l'huile par les techniques d'espace de tête couplée à la GC-MS.

- Quantification de la masse d'huile d'olive sorbée dans le PET

Une étude complémentaire a été effectuée pour évaluer la sorption d'huile dans les bouteilles en PET. Dans ce cas, des huiles d'olive de la marque Saïfan étaient utilisées, ayant deux acidités différentes : 0,4 et 0,8%. Les PET étaient soumis à des tests d'interaction par immersion total dans les huiles d'olive, pendant 10 jours de contact à 40°C. Les masses d'huile sorbées dans les bouteilles en PET étaient de l'ordre de $26,78 \pm 2,8$ mg/dm² pour les huiles ayant une acidité de 0,4% et $33,11 \pm 2,38$ mg/dm² pour les huiles ayant une acidité de 0,8%. D'après ces différences entre les masses d'huile sorbée, nous constatons que la sorption des huiles dépend intimement de son acidité. Une acidité élevée, signifierait une quantité d'acides gras libres plus élevée, par suite une sorption plus importante dans la structure du polymère.

2.2. Évaluation de l'interaction p-FCMs / huiles végétales par fluorescence frontale 3D couplée à l'ICA

La fluorescence frontale 3D constitue l'une des techniques les plus prometteuses pour l'analyse des matrices alimentaires complexes. Dans la majorité des caractérisations des huiles végétales, la fluorescence est employée comme technique de détection suite à des séparations par chromatographie liquide (Papoti & Tsimidou, 2009). Le manque d'intérêt pour cette technique appliquée directement à des matrices alimentaires pourrait être attribué à la complexité de l'analyse de signaux acquis. L'une des solutions à ce problème serait de

traiter les spectres 3D par les techniques d'analyse multivariée. L'objectif de cette étape consiste ainsi à utiliser l'ICA pour le traitement des spectres de fluorescence 3D, afin d'évaluer les phénomènes d'interactions entre les contenants en PP et les barquettes en PLA avec l'huile d'olive extra-vierge. Les échantillons d'huiles d'olive analysés dans cette partie correspondent aux mêmes échantillons que ceux qui ont été pour les migrants volatils par HS-SPME/GC-MS. Ils étaient placés sous des conditions d'interaction accélérées avec le PP et le PLA, pendant 30 jours à 40°C.

Dans cette étude, l'ICA a été appliquée sur l'empreinte spectrale complète, équivalent à 91 longueurs d'ondes d'excitation (240-600 nm) et 125 longueurs d'émission (210-620 nm). Les spectres des huiles résultant des interactions avec le PP ont été traités séparément de ceux obtenus à partir des interactions avec le PLA. Chaque spectre 3D a été exporté sous la forme d'une matrice de données. La concaténation de toutes les matrices a produit un cube de données pour chaque type d'interaction, PP-huile d'olive et PLA huile d'olive. Chaque cube avait les dimensions suivantes :

- 42 spectres : 6 répétitions de mesure sur l'huile d'olive à $t = 0$ + (3 répétitions de mesure \times 3 répétitions d'interaction \times 3 durées de contact) + (3 répétitions de mesure \times 1 huile témoin \times 3 durées de contact) = 6 + 27 + 9 = 42.
- 91 longueurs d'ondes d'excitation et 125 longueurs d'ondes d'émission.

Il est à noter que les mêmes spectres des huiles témoins ont été utilisés dans les deux cubes de données. Pour appliquer l'algorithme JADE, les données doivent être sous la forme d'une matrice 2D. Par conséquent, le cube ($42 \times 125 \times 91$) a été déplié pour obtenir une matrice 2D (42×11375). Suite à l'application du traitement par ICA, la matrice S a été repliée pour obtenir des ICs ressemblant aux spectres 3D initiaux, afin de pouvoir interpréter les signaux extraits. La procédure est récapitulée dans la **figure 3-88**.

La **figure 3-89** représente un spectre typique obtenu pour tous les échantillons d'huile d'olive analysés. Ce spectre montre une zone de fluorescence intense entre les longueurs d'onde d'excitation 270-310 nm et les longueurs d'onde d'émission 297-360 nm, avec un maximum à 288-324 nm. Cette bande intense est principalement attribuée à la fluorescence de la vitamine E et de quelques polyphénols de l'huile d'olive (Cheikhousman et al., 2005; Sikorska, Khmelinskii, & Sikorski, 2012; Tena, Aparicio, & García-González, 2012; Zandomenighi, Carbonaro, & Caffarata, 2005).

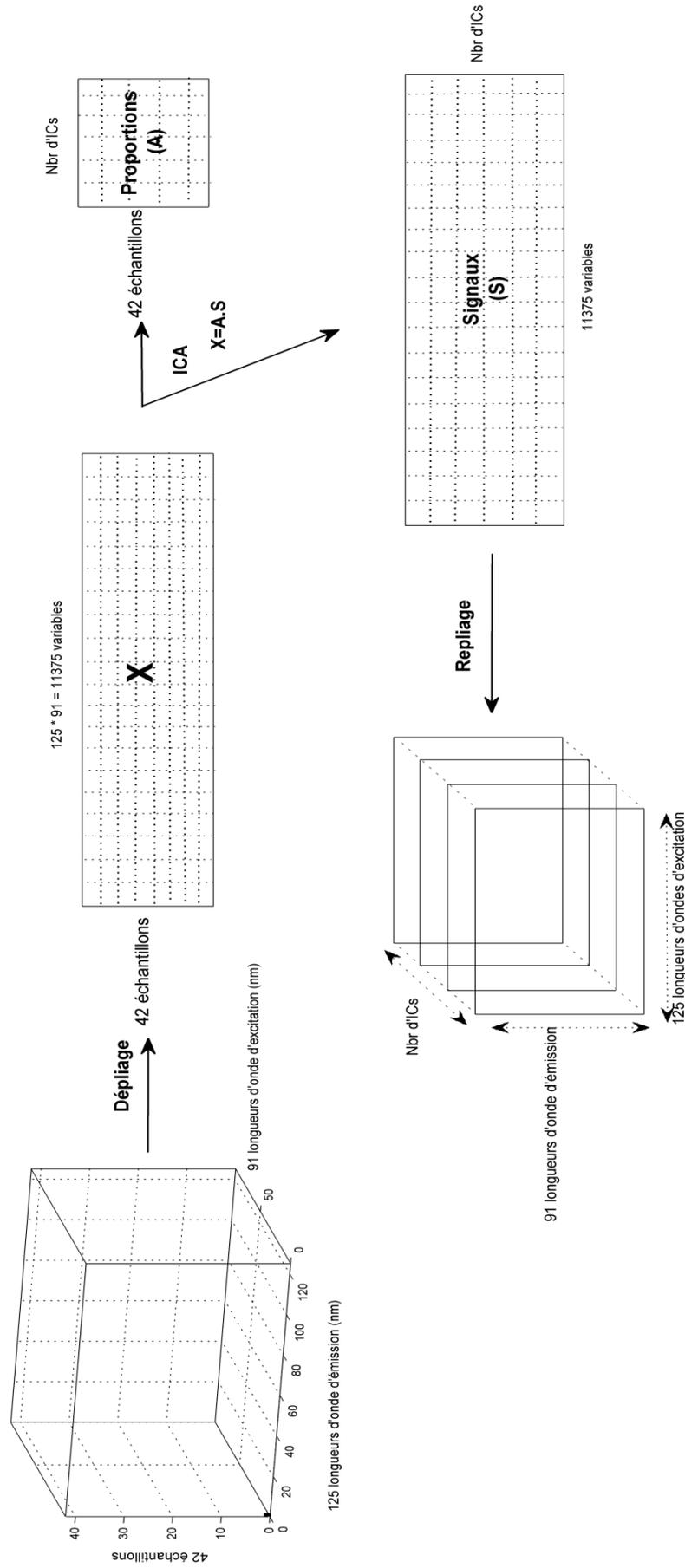


Figure 3-88 : Représentation schématique de l'ICA dans le cas du traitement des données de fluorescence frontale 3D.

En effet, la vitamine E de l'huile d'olive est constituée par quatre tocophérols (α , β , γ et δ) ainsi que quatre tocotriénols (α T3, β T3, γ T3 et δ T3). Ces molécules présentent des structures chimiques voisines et ont par la suite des spectres d'absorption UV et de fluorescence proches. L'alpha-tocophérol constitue la substance prédominante dans l'huile d'olive, soit 95% du total des tocophérols (Beltrán et al., 2010). Par suite, il contribue le plus à la bande de fluorescence observée dans les spectres de l'huile d'olive. Toutefois, une analyse détaillée de la bande de fluorescence en question suggérerait l'implication d'autres fluorophores de l'huile (Sikorska et al., 2012).

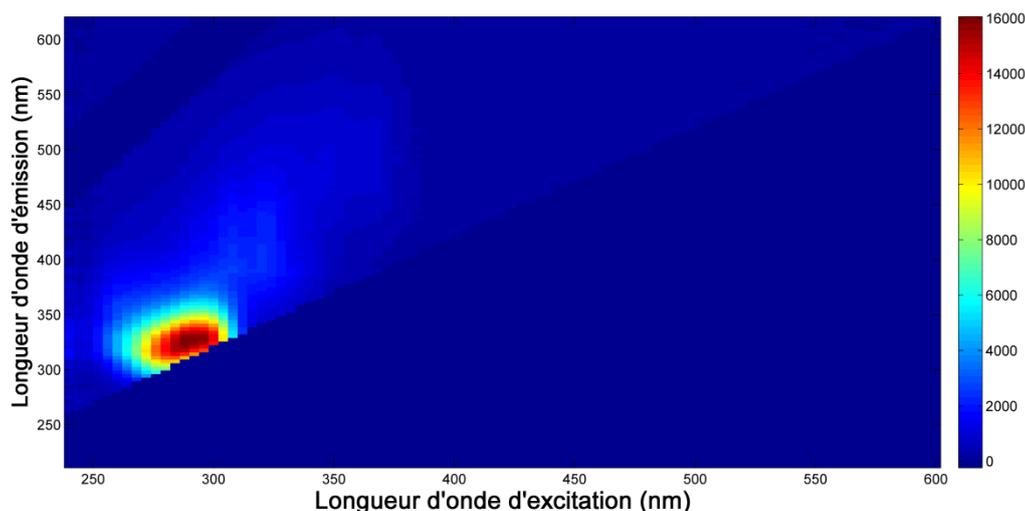


Figure 3-89 : Spectre 3D obtenu pour toutes les huiles d'olive analysées par fluorescence frontale.

Suite à l'examen de tous les spectres, aucune évolution n'a pu être décelée visuellement, même après 30 jours de contact avec les PP et les PLA. Cette observation pourrait être due à l'émission très intense des tocophérols et des tocotriénols qui masquerait toute information liée aux interactions p-FCMs/huile. En conséquence, nous avons appliqué l'ICA dans l'objectif d'extraire l'information pertinente quant aux interactions probables entre les p-FCMs et l'huile.

ICA_by_blocks a été appliquée sur les deux cubes de données dépliés (**annexe 3.6**). Pour les deux cubes, d'après la représentation de la totalité des corrélations, nous avons constaté qu'un modèle à 5 ICs assure 4 ICs avec des corrélations supérieures à 0,9. En conséquence, nous avons fixé nF_{opt} à 5 ICs.

Une ICA à 5 ICs a été appliquée sur chacun des deux cubes de données dépliés. Les mêmes signaux ont été extraits dans les deux cas. Le **tableau 3-17** regroupe les 5 signaux extraits,

avec leurs maxima de fluorescence ainsi que leurs contributions, positives ou négatives, à l'évolution des proportions sur chaque ICs.

Tableau 3-17 : Signaux extraits par ICA et leurs contributions dans l'évolution des proportions correspondantes.

ICs	Bande de fluorescence	Maximum de fluorescence	Contribution
1	$\lambda_{\text{ex}} = 260\text{-}292 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 276 \text{ nm}$	+
	$\lambda_{\text{em}} = 300\text{-}350 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 318 \text{ nm}$	
2	$\lambda_{\text{ex}} = 288\text{-}312 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 304 \text{ nm}$	+
	$\lambda_{\text{em}} = 310\text{-}365 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 330 \text{ nm}$	
3	$\lambda_{\text{ex}} = 240\text{-}280 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 256 \text{ nm}$	-
	$\lambda_{\text{em}} = 300\text{-}460 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 383 \text{ nm}$	
	$\lambda_{\text{ex}} = 290\text{-}340 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 324 \text{ nm}$	+
	$\lambda_{\text{em}} = 360\text{-}480 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 416 \text{ nm}$	
4	$\lambda_{\text{ex}} = 340\text{-}390 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 372 \text{ nm}$	-
	$\lambda_{\text{em}} = 410\text{-}600 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 520 \text{ nm}$	
4	$\lambda_{\text{ex}} = 240\text{-}260 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 248 \text{ nm}$	+
	$\lambda_{\text{em}} = 300\text{-}360 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 340 \text{ nm}$	
	$\lambda_{\text{ex}} = 340\text{-}390 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{ex}} = 352 \text{ nm}$	-
$\lambda_{\text{em}} = 410\text{-}600 \text{ nm}$	$\lambda_{\text{em}} = 485 \text{ nm}$		
5	Bandes Rayleigh résiduelles		

Dans ce qui suit, chaque figure présentée est divisée en deux compartiments. Dans le premier, les signaux extraits par chaque ICs sont représentés. Ils sont comparables aux spectres de fluorescence 3D initiaux et par la suite interprétables de la même façon. Dans le deuxième compartiment, les proportions correspondant aux 42 spectres sont représentées, montrant l'évolution des huiles en fonction de la durée d'interaction.

Les proportions associées aux signaux extraits par IC1 et IC2, à partir des deux cubes de données, n'ont présenté aucune évolution significative (figures non représentées). Ce comportement est probablement en lien avec les signaux extraits par ces deux ICs et leurs attributions. En fait, les deux signaux extraits (**tableau 3-17**) émettent dans la zone de fluorescence intense, mise en évidence dans tous les spectres. Comme indiqué précédemment, cette fluorescence est associée à la vitamine E (tocophérols et tocotriénols) et les polyphénols de l'huile d'olive. Nous pourrions ainsi en déduire que les deux signaux extraits par IC1 et IC2 correspondraient à ces deux groupes de fluorophores. Dans une tentative de confirmer cette hypothèse et d'identifier séparément ces deux groupes, nous avons eu recours à la littérature (**tableau 3-18**).

Tableau 3-18 : Identification des fluorophores dans l'huile d'olive (d'après la littérature).

Longueur d'onde d'excitation (nm)	Longueur d'onde d'émission (nm)	Composé identifié	Référence
284 290	330	Polyphénols Vitamine E	(Cheikhousman et al., 2005)
260-310 250-310	310-370 300-450	Polyphénols Vitamine E	(Zandomeneghi et al., 2005)
285 300	330 330	Polyphénols Tocophérols	(Ricca et al., 2012)

D'après les travaux répertoriés dans le **tableau 3-18**, nous remarquons que les tocophérols (vitamine E) et les polyphénols contribuent simultanément à la zone de fluorescence intense qui se trouve dans les spectres de fluorescence de l'huile d'olive. Toutefois, les polyphénols absorbent et émettent à des longueurs d'ondes plus faibles que celles correspondant à la fluorescence de la vitamine E. En se basant sur ce constat, nous attribuons le signal extrait par IC1 aux polyphénols et le signal extrait par IC2 à la vitamine E (tocophérols et tocotriénols). Les fluorescences de ces deux catégories de composés ont été confondues dans la plupart des travaux scientifiques car ils ont des longueurs d'onde de fluorescence très proches. Dans notre cas, l'ICA a permis de séparer leurs signaux, ce qui a contribué à une identification pertinente et plus spécifique.

Les proportions des échantillons sur IC1 et IC2 n'ont montré aucune évolution significative au cours des 30 jours d'interaction, ni une discrimination spécifique entre les huiles témoins et celles en contact avec les p-FCMs. Ce résultat pourrait être dû au fait que les polyphénols et les tocophérols soient des constituants majeurs de l'huile d'olive extra-vierge et que leurs niveaux n'ont pas changé au cours de l'essai, en raison de la basse température (40°C) et la durée de l'essai (30 jours) utilisée dans cette étude. En outre, il faut souligner que ces antioxydants naturels pourraient être impliqués dans le processus d'oxydation de l'huile d'olive, générant des produits d'oxydation (Dufour & Loonis, 2007; Verleyen et al., 2001), probablement fluorescents dans la même zone, ce qui rend l'interprétation encore plus difficile.

IC3 calculée à partir du cube regroupant les spectres des huiles en interaction avec le PP (**figure 3-90**), montre une évolution croissante des proportions en fonction de la durée d'interaction. Ce comportement indique la création de nouvelles substances fluorescentes dans l'huile. D'après le signal extrait par IC3, nous constatons l'implication de trois fluorophores dans cette évolution (**tableau 3-17**), qui seraient probablement des produits d'oxydation primaire et secondaire de l'huile d'olive. En effet, Guimet et al. (Guimet, Ferré,

Boqué, Vidal, & Garcia, 2005) ont montré que les huiles ayant les plus hauts K_{270} (indicateur de produits d'oxydation secondaires) présentent une large bande de fluorescence entre $\lambda_{ex} = 340-390$ nm et $\lambda_{em} = 415-600$ nm. Ces régions d'absorption et d'émission coïncident avec le troisième fluorophore, mis en évidence par IC3 (**tableau 3-17**). En conséquence, ce fluorophore serait probablement un produit d'oxydation secondaire de l'huile d'olive. La même référence (Guimet et al., 2005) énonce que les huiles à des stades précoces d'oxydation, soit contenant des produits d'oxydation primaire, présentent une forte fluorescence à $\lambda_{ex} = 315-370$ nm et $\lambda_{em} = 415-460$ nm. Le second fluorophore mis en évidence par IC3 (**tableau 3-17**) absorbe et émet fortement dans cette région, ce qui nous amène à considérer qu'il serait un produit d'oxydation primaire. En regardant les contributions de ces deux fluorophores dans l'évolution des proportions, nous remarquons que les produits d'oxydation primaires ont des contributions positives, donc générés pendant les 30 jours d'interaction, tandis que les produits d'oxydation secondaires contribuent négativement. Ces tendances sont concordantes avec nos tentatives d'identification, puisque les produits d'oxydation primaires sont inversement corrélés aux produits d'oxydation secondaires. En outre, cela signifie probablement que notre huile est dans un stade d'oxydation précoce, lié probablement au fait que nous avons travaillé à des températures modérées (40°C). Le troisième fluorophore mis en évidence par IC3 (**tableau 3-17**), serait probablement un produit d'oxydation secondaire, vu qu'il contribue négativement à l'évolution des proportions et il a un maximum d'absorption à 270 nm, correspondant à la longueur d'onde d'absorption maximale des produits d'oxydation secondaires.

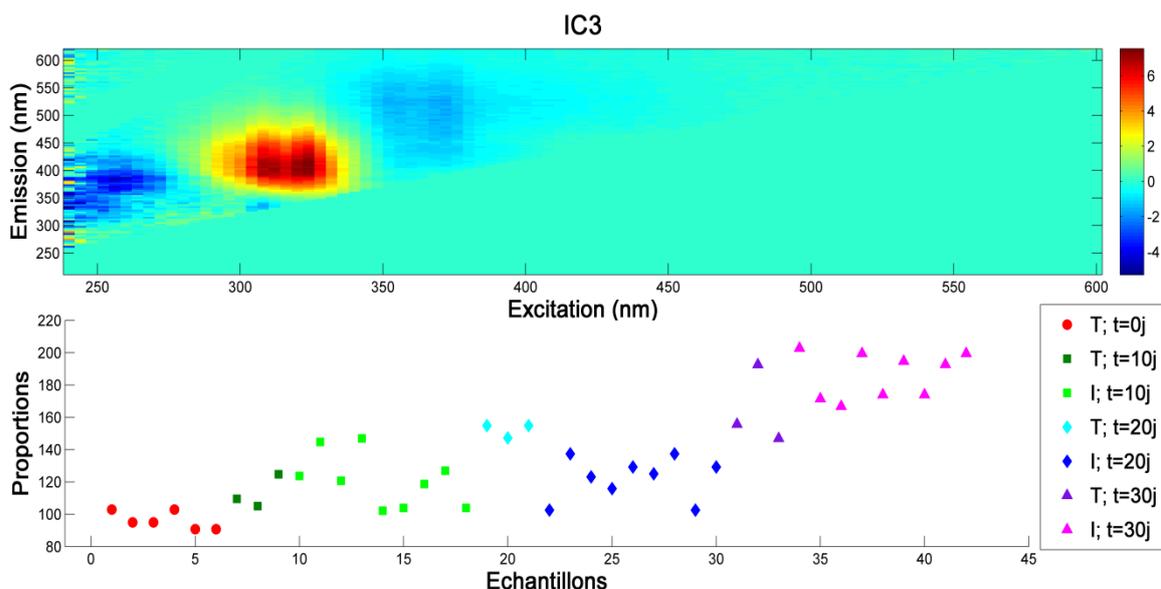


Figure 3-90 : Signaux extraits par IC3 et proportions correspondant aux 42 spectres (PP/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).

Dès lors que les fluorophores extraits par IC3 ont été attribués à des produits d'oxydation, nous pouvons conclure que l'évolution des proportions mise en évidence par IC3 correspond au phénomène d'oxydation de l'huile. Aucun effet marqué de l'interaction PP/huile n'a pu être mis en évidence, vu que les proportions des huiles témoins et celles des huiles en interaction évoluent de la même manière.

Considérons le signal extrait par IC3 calculée à partir du cube regroupant les spectres des huiles en interaction avec le PLA (**figure 3-91**). Les mêmes fluorophores que ceux obtenus dans le cas des huiles en interaction avec le PP ont été mis en évidence et attribués à des produits d'oxydation primaires et secondaires de l'huile d'olive. Toutefois, en consultant les proportions, nous pouvons remarquer l'existence d'évolutions qui diffèrent entre les huiles témoins et les huiles en interaction avec le PLA. En effet, les proportions des huiles en interaction restent au même niveau après 20 jours de contact. Cependant, les huiles témoins, à la même durée d'interaction, présentent une oxydation plus poussée.

Cette évolution signifie que les huiles témoins se sont oxydées plus que les huiles en interaction avec le PLA. Cette stabilisation apparente pourrait être due à la migration de substances à activité antioxydante à partir du p-FCMs vers l'huile en contact. Après 30 jours de contact, les huiles témoins et les huiles en interaction se sont retrouvées au même niveau d'oxydation. Ce comportement pourrait être dû au fait que les migrants ayant une activité antioxydante ont déjà été consommés.

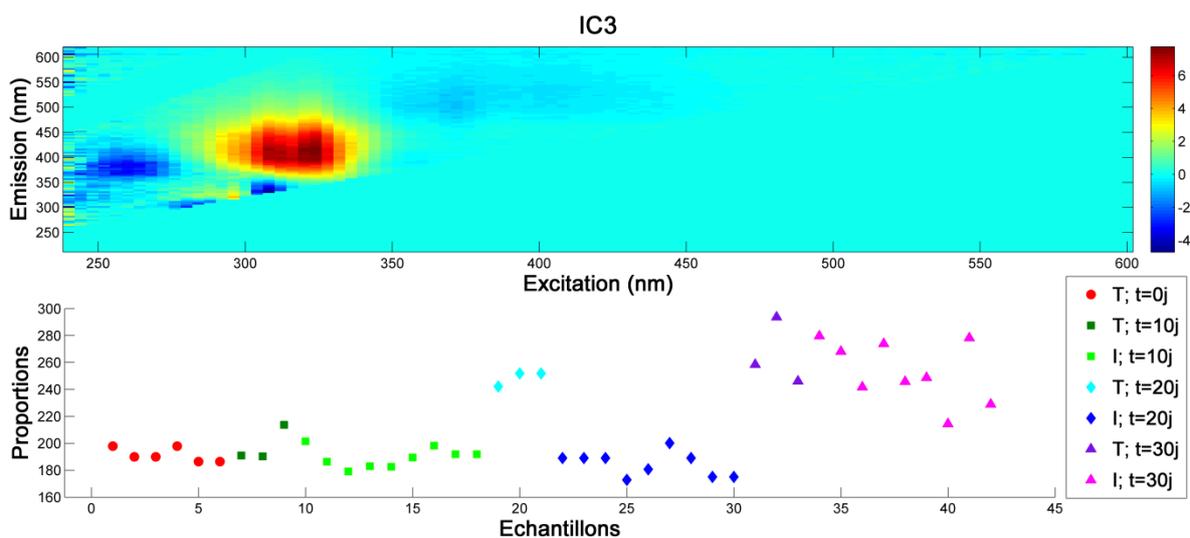


Figure 3-91 : Signaux extraits par IC3 et proportions correspondant aux 42 spectres (PLA/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).

Les migrants en question sont probablement des stabilisants à la lumière de la famille des HALS (*hindered light stabilizers*), qui ont déjà été identifiés dans nos barquettes en PLA (Gratia, 2014). Ces additifs constituent des antioxydants remarquablement efficaces aux fortes températures comme celle employées dans les procédés de fabrication ainsi qu'aux faibles températures rencontrées durant l'utilisation du matériau (Gryn'ova, Ingold, & Coote, 2012; Paine, Barker, & Blanksby, 2014).

Considérons le signal extrait par IC4 (**figure 3-92**) calculée à partir du cube regroupant les spectres des huiles en interaction avec le PP. Deux fluorophores sont concernés (**tableau 3-17**). Le deuxième, ayant une contribution négative, coïncide avec le fluorophore mis en évidence par IC3 dans cette région. Il correspond probablement à un produit d'oxydation secondaire. Le premier fluorophore contribue positivement à l'évolution des proportions. Il serait probablement un produit d'oxydation primaire de l'huile, d'autant plus qu'il absorbe aux alentours de 232 nm, correspondant à la zone d'absorption des produits d'oxydation primaire.

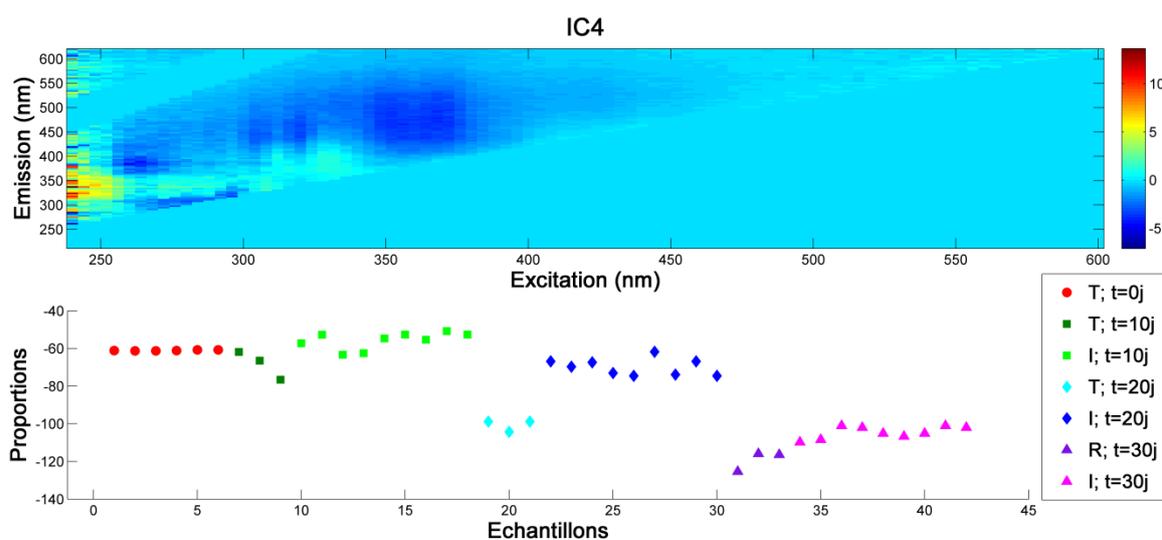


Figure 3-92 : Signaux extraits par IC4 et proportions correspondant aux 42 spectres (PP/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction ($t = 0, 10, 20$ et 30 j).

Les proportions des différentes huiles sur IC4 (**figure 3-92**), montrent une évolution décroissante en fonction de la durée d'interaction, ce qui signifierait que le produit d'oxydation primaire mis en évidence s'oxyde davantage et génère des produits d'oxydation secondaire. Toutefois, nous pouvons remarquer que toutes les huiles témoins se sont oxydées plus rapidement que les huiles en interaction avec le PP. Ce comportement confirme une fois de plus notre hypothèse qui consiste à relier cette stabilisation apparente de l'huile à la

migration de substances ayant une activité antioxydante du p-FCM vers l'huile d'olive en contact.

Dans le cas du PP, les migrants seraient probablement des antioxydants phénoliques de la famille des Irganox et des Irgafos et/ou des stabilisants à la lumière (HALS), communément utilisés dans les formulations des polyoléfines (Dopico-García et al., 2007; Duval, 2004).

IC4 calculée à partir du cube regroupant les spectres des huiles en interactions avec le PLA (**figure 3-93**), a permis de mettre en évidence les mêmes fluorophores que dans le cas des huiles en interactions avec le PP. La stabilisation apparente de l'huile apparaît clairement pour les huiles après 30 jours d'interaction accélérée.

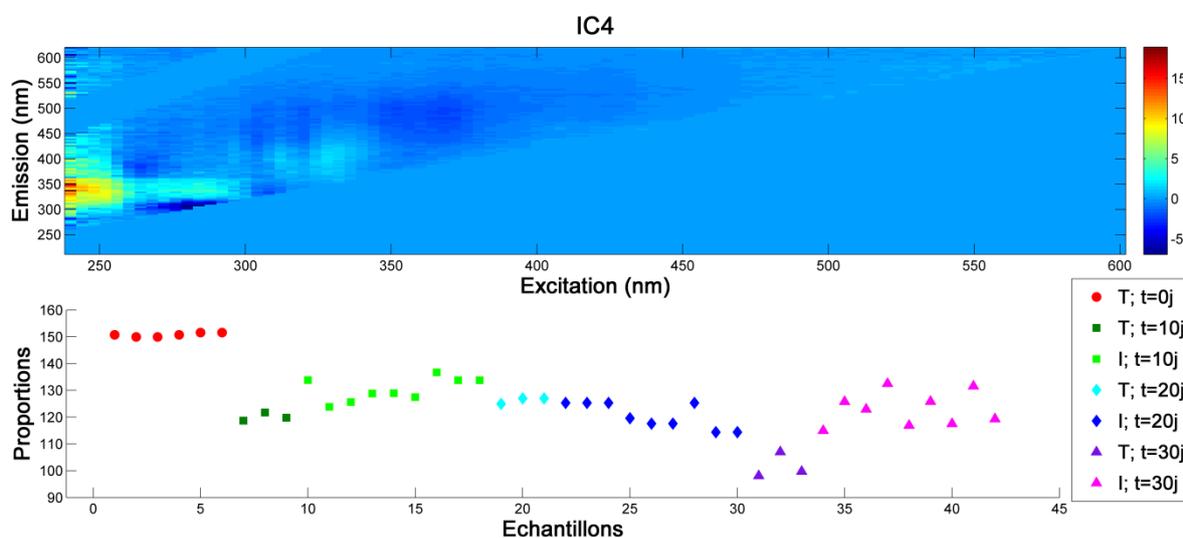


Figure 3-93 : Signaux extraits par IC4 et proportions correspondant aux 42 spectres (PLA/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).

L'objectif principal de l'ICA consiste à extraire les signaux purs d'un mélange de signaux. Cet objectif a été accompli avec IC1 et IC2, qui ont permis de mettre en évidence les signaux des polyphénols et des tocophérols, respectivement. Toutefois, dans le cas d'IC3 et d'IC4, les signaux ont plutôt mis en évidence l'oxydation de l'huile et les fluorophores impliqués dans ce phénomène. En outre, les substances migrantes n'ont pas pu être identifiées directement, mais leur implication dans l'oxydation de l'huile a été mise en évidence. Cette migration de substances ayant une activité antioxydante a induit une stabilisation apparente des huiles en contact. Du point de vue de la stabilité oxydative de l'huile, nous pourrions dire que cette migration serait bénéfique. Toutefois, ces substances migrantes restent des substances exogènes à l'huile et seraient elles-mêmes sources de composés néoformés.

- Indices de peroxyde des huiles d'olive soumises aux interactions avec le PP et le PLA

La méthodologie développée, combinant la fluorescence frontale 3D et l'ICA, a montré l'implication de la migration de molécules à activités antioxydantes, dans le phénomène d'oxydation de l'huile d'olive. En effet, les huiles en interaction avec le PP et le PLA ont présenté une stabilisation apparente pendant la durée de l'interaction qui s'étendait jusqu'à 30 jours à 40°C. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons mesuré les indices de peroxyde des huiles d'olive. Ce paramètre est généralement mesuré pour caractériser l'oxydation des huiles. La variation des indices de peroxyde est représentée dans la **figure 3-94** en fonction de la nature de l'huile, soit les huiles témoins, en interaction avec le PP et en interaction avec le PLA, et de la durée d'interaction. Les barres d'erreurs ont été calculées à partir des répétitions d'interaction, soit les moyennes des indices obtenues pour chaque flacon. En conséquence, les valeurs relatives aux huiles témoins ne sont pas affectées par des variations sur les mesures du fait que nous avons un seul flacon par durée d'interaction.

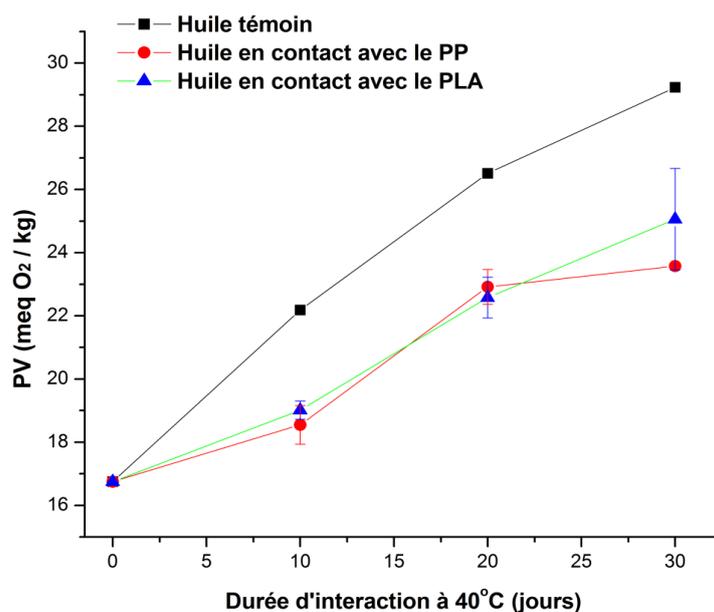


Figure 3-94 : Indices de peroxyde des huiles d'olive conservées pendant 30 jours à 40°C.

Les indices de peroxydes des huiles d'olive à $t=0$ sont aux alentours de 16,74 meq O₂/kg. Cet indice augmente dans les huiles témoins pour atteindre une valeur de 29,23 meq O₂/kg, alors que ceux des huiles en interaction avec les p-FCMs restent aux alentours de 24 meq O₂/kg même après 30 jours à 40°C. Dans tous les cas, les indices des peroxydes des huiles augmentent en fonction de la durée d'interaction. Ce comportement indique que des hydroperoxydes sont en train de se former pendant les 30 jours à 40°C, ce qui est en accord avec les hypothèses émises suite aux analyses par fluorescence frontale 3D indiquant que

l'huile d'olive utilisée est dans des stades précoces d'oxydation. En outre, ces évolutions sont concordantes avec les études de l'oxydation des huiles d'olive à des températures modérées telles que celles utilisées dans notre cas (Calligaris, Sovrano, Manzocco, & Nicoli, 2006; Mancebo-Campos, Fregapane, & Desamparados Salvador, 2008). Toutefois, les huiles en interaction avec les p-FCMs présentent des évolutions plus lentes que celle des huiles témoins. Ce ralentissement confirme les hypothèses émises suite à l'analyse par fluorescence frontale couplée à l'ICA, quant à une migration probable de molécules ayant des activités antioxydantes, retardant ainsi l'oxydation des huiles d'olive. Il ne s'agit pas d'une suppression de l'oxydation mais d'un effet de retard ou de ralentissement. Une fois les antioxydants consommés, l'oxydation peut se poursuivre directement (Cuvelier & Maillard, 2012).

2.3. Évaluation de l'interaction p-FCMs / huiles végétales par ATR-MIR couplée à l'ICA

La caractérisation des huiles par moyen-infrarouge (MIR) a été largement employée en couplage avec les techniques multivariées, pour la répression des adultérations (Gurdeniz & Ozen, 2009), la classification des huiles selon la variété et les origines géographiques (Aouidi et al., 2012; Casale, Sinelli, Oliveri, Di Egidio, & Lanteri, 2010; Dupuy, Galtier, Ollivier, Vanloot, & Artaud, 2010; Sinelli, Cerretani, Egidio, Bendini, & Casiraghi, 2010), l'étude de la stabilité thermique des huiles (Guillén & Cabo, 2002; Maggio et al., 2011) etc. Cette technique a été de même utilisée pour l'étude des phénomènes de sorption des huiles dans les p-FCMs, tel que le PP (Riquet et al., 1998). Nous proposons dans cette partie d'utiliser le MIR en couplage avec l'ICA pour évaluer les phénomènes d'interaction des PP et PLA avec l'huile d'olive.

Pour ce faire, les mêmes échantillons d'huile, qui étaient soumis aux interactions avec les PP et les PLA dans les parties précédentes, ont été analysés. Six répétitions d'analyse ont été effectuées sur chaque huiles témoins et ayant été en interaction avec les p-FCMs pendant 10, 20 et 30 jours. Les spectres des huiles en interaction avec les PP étaient traités séparément de ceux des huiles en interaction avec les PLA. Ainsi, une matrice était obtenue pour chaque type d'interaction, ayant les dimensions suivantes :

- 78 lignes correspondants aux spectres suivants : 6 répétitions de mesure sur les huiles d'olive témoins (4 huiles témoins à $t = 0, 10, 20$ et 30 j \times 6 répétitions de mesure) + 6

répétitions de mesure sur les huiles en interaction (3 huiles en interaction pour $t = 10, 20$ et 30 jours \times 3 répétitions d'interactions \times 6 répétitions de mesure) = 24 + 54 = 78.

- 1764 nombres d'onde correspondants à l'empreinte globale ($4000-600 \text{ cm}^{-1}$), avec une résolution de 4 cm^{-1} .

Avant tout traitement, une normalisation par SNV a été appliquée sur les deux matrices. Les spectres normalisés de la matrice regroupant les spectres des huiles en interaction avec le PP sont représentés dans la **figure 3-95**. Les spectres des huiles en interaction avec le PLA ont exactement le même profil. En examinant les spectres MIR, aucune information ne peut être décelée quant à l'évolution de l'huile en fonction des interactions avec les p-FCMs. Pour faciliter l'interprétation et extraire l'information pertinente quant aux interactions des huiles avec les PP et les PLA, nous avons eu recours à l'ICA.

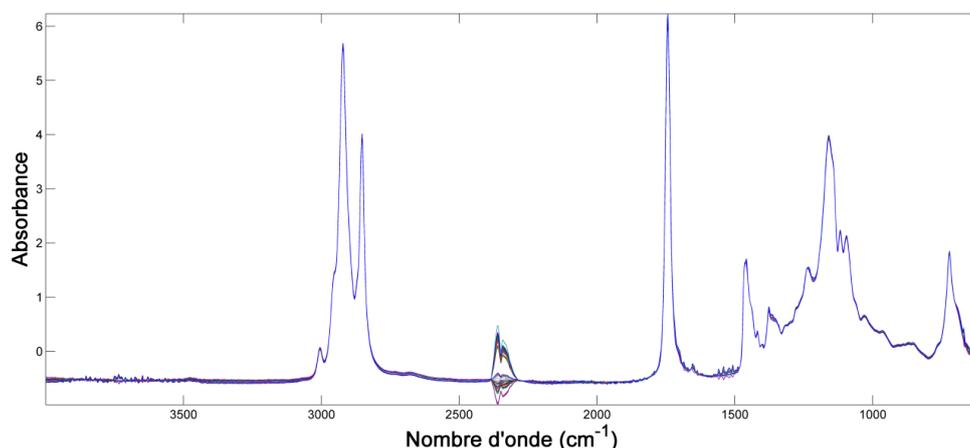


Figure 3-95 : Superposition des spectres ATR-MIR des huiles témoins et en interaction avec le PP après la normalisation SNV.

Le **tableau 3-19** regroupe les attributions chimiques des principales bandes d'absorption des spectres des huiles en moyen-infrarouge (MIR). Ces attributions serviront dans les interprétations ultérieures des résultats.

Tableau 3-19 : Attributions chimiques des principales bandes d'absorption des huiles d'olive dans le MIR (Sinelli, Cosio, Gigliotti, & Casiraghi, 2007).

Nombre d'onde (cm^{-1})	Nature de la vibration
3005	Élongation symétrique C=C-H "cis"
2954	Élongation antisymétrique -CH ₃
2922	Élongation antisymétrique -CH ₂ -
2852	Élongation symétrique -CH ₂ -
1743	Élongation -C=O
1458	Déformation (cisaillement) -CH ₂ -
1377	Déformation (cisaillement) -CH ₃
1234-1159-1120-1095	Élongation -C-O-
721	Déformation -CH ₂ - (rotation)

ICA_by_blocks a été appliquée sur chacune des matrices. Dans les deux cas, 7 ICs présentaient des corrélations relativement élevées entre les deux blocs et par suite nF_{opt} était fixé à 7 (**annexe 3.7**). Parmi les 7 ICs calculées sur chacune des matrices, 2 renfermaient des informations pertinentes, quant aux interactions des p-FCMs avec l'huile d'olive et sont : IC1, et IC2. Les mêmes signaux ont été extraits par chacune de ces ICs, calculées sur les deux matrices de données. Les différents signaux sont regroupés dans le **tableau 3-20**.

Tableau 3-20 : Signaux extraits par les ICs informatives et leurs contributions dans les évolutions des proportions correspondantes.

ICs	Bande MIR (cm ⁻¹)	Contribution
1	2922-2854	+
	1365-1217	-
2	1743-1365-1217	+

Les IC1 calculées à partir de la matrice regroupant les spectres des huiles en interaction avec le PP (**figure 3-96**) et celle regroupant les huiles en interaction avec le PLA (**figure 3-97**), ont permis d'extraire les signaux aux nombres d'ondes 2922 et 2854 cm⁻¹. Ces signaux sont attribués respectivement aux élongations antisymétriques et symétriques du -CH₂- (Sinelli et al., 2007). D'après l'évolution des proportions, nous constatons que globalement, les absorbances de ces signaux diminuent en fonction de la durée d'interaction. Ce comportement a été signalé par R. Cheikhousman (Cheikhousman, 2006) suite à l'analyse par MIR de huiles d'olive extra-vierges soumises à des traitements thermiques. Cette même référence indique que cette diminution des signaux du groupement -CH₂- pourrait résulter d'une diminution progressive de la longueur des chaînes carbonées des acides gras en fonction de la durée et de la température.

En regardant de plus près les proportions des huiles, nous constatons que les huiles témoins ainsi que celles qui étaient en interaction avec le PLA (**figure 3-97**) présentent une phase de latence de 20 jours quant à la diminution des signaux correspondant à la vibration du groupement -CH₂-. Les proportions des huiles en interaction avec le PP (**figure 3-96**), diminuent après 20 jours d'interaction à 40°C alors que les huiles témoins restent au même niveau que les huiles à t=0 et t=10 jours.

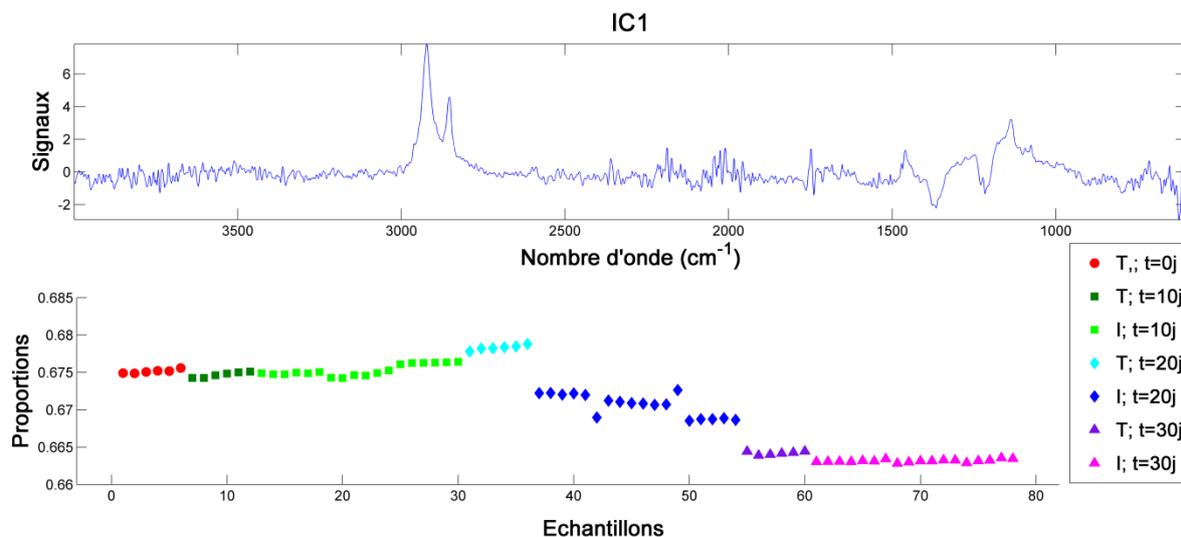


Figure 3-96 : Signaux extraits par IC1 et proportions correspondant aux 78 spectres (PP/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).

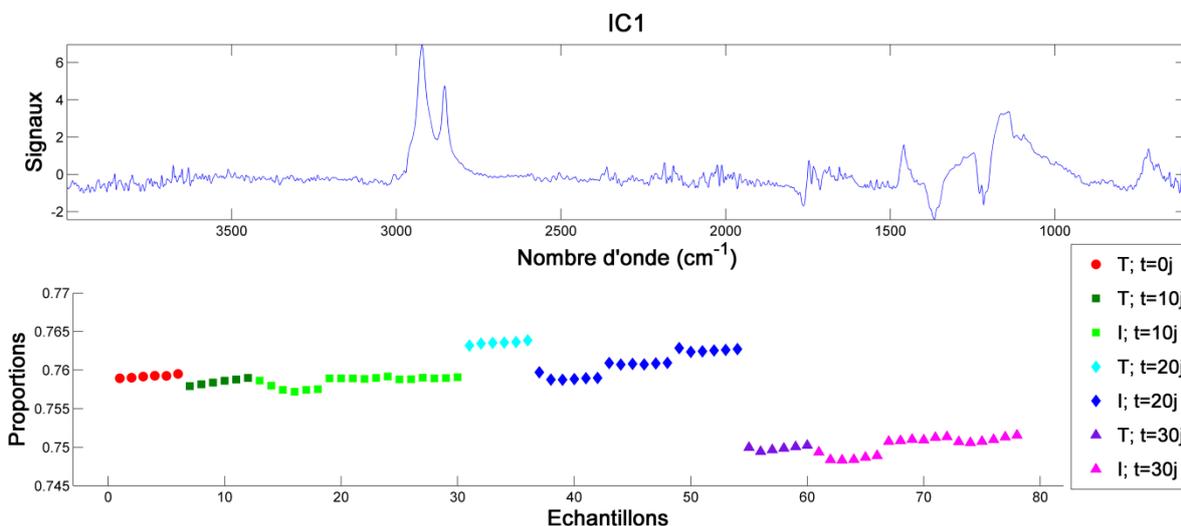


Figure 3-97 : Signaux extraits par IC1 et proportions correspondant aux 78 spectres (PLA/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).

Les IC2 calculées à partir de la matrice regroupant les spectres des huiles en interaction avec le PP (**figure 3-98**) et celle regroupant les huiles en interaction avec le PLA (**figure 3-99**), ont permis d'extraire un signal à 1743 cm^{-1} , dont l'intensité augmente avec la durée d'interaction. Ce signal serait attribué à l'élongation des groupements carbonyles, dont l'intensité serait inversement proportionnelle aux longueurs des chaînes des acides gras (Cheikhousman, 2006). Le même comportement que celui remarqué précédemment a été observé dans le cas des huiles en interaction avec le PP qui manifestent une évolution plus rapide par rapport à l'augmentation de l'intensité du signal à 1743 cm^{-1} , où les huiles en interactions présentent des proportions plus élevées que les huiles témoins à 20 jours.

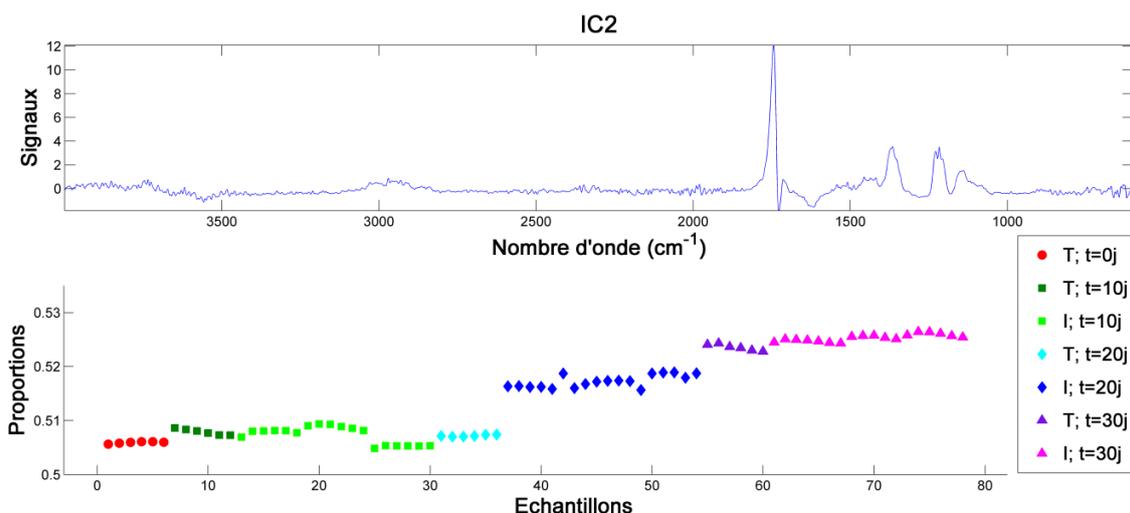


Figure 3-98 : Signaux extraits par IC2 et proportions correspondant aux 78 spectres (PP/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).

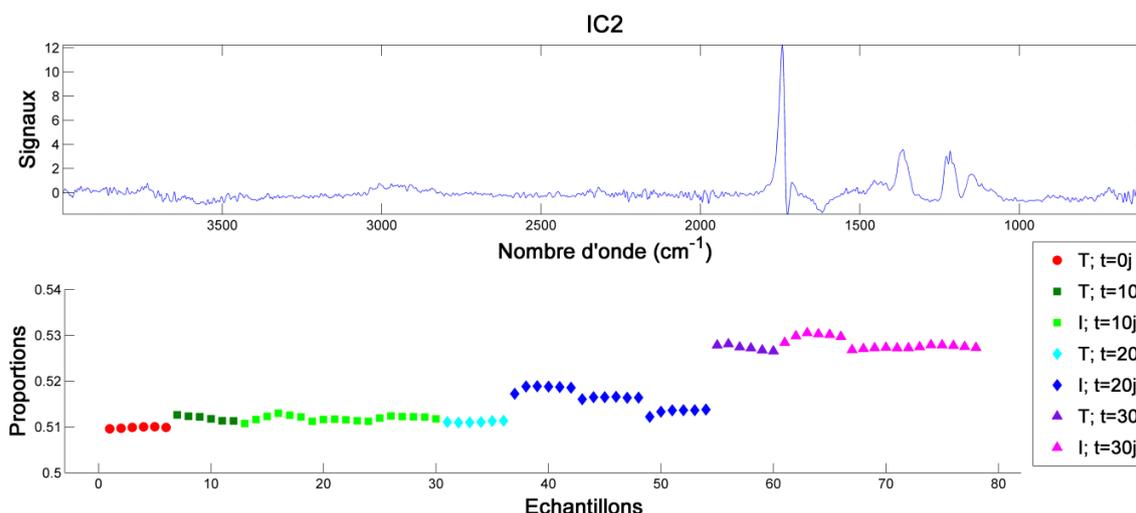


Figure 3-99 : Signaux extraits par IC2 et proportions correspondant aux 78 spectres (PLA/huile), représentées en fonction de la nature de l'huile (T : témoin, I : interaction) et de la durée d'interaction (t = 0, 10, 20 et 30 j).

Cette partie du travail avait pour objectif d'explorer le potentiel de la spectrométrie MIR comme approche rapide pour l'évaluation des interactions entre l'huile d'olive et les p-FCMs en PP et PLA. Les résultats de l'ICA appliquée à l'empreinte spectrale globale ont montré une évolution des huiles en fonction de la durée de l'interaction à 40°C. Les attributions des signaux extraits par ICA ont montré que principalement le phénomène impliqué correspond à une diminution des longueurs des chaînes carbonées dans l'huile au cours de la durée d'interaction. Ce phénomène est à l'origine de la diminution des bandes correspondant aux elongations symétrique et antisymétrique du groupement $-CH_2-$ ainsi qu'à l'augmentation du signal correspondant à l'elongation de la bande carbonyle. Toutefois, un comportement spécifique a été mis en évidence quant aux huiles en interaction avec le PP. En effet, les

longueurs des chaînes carbonées dans ces huiles ont diminué plus rapidement que les autres huiles, témoins et en interactions avec le PLA. Ce phénomène serait probablement dû à une interaction entre le PP et l'huile. En effet, les formulations des PP peuvent contenir des résidus de stéarates de zinc, de calcium ainsi que des pigments inorganiques, qui une fois dans l'huile pourraient amorcer les processus d'hydrolyse de l'huile (Frankel, 2010).

- **Acidité des huiles d'olive soumises aux interactions avec le PP et le PLA**

Les analyses par spectrométrie MIR couplée à l'ICA ont permis de mettre en évidence un comportement spécifique aux huiles en interactions avec les PP. Pour mieux comprendre l'évolution de l'huile en fonction de la durée d'interaction à 40°C, nous avons mesuré les acidités de toutes les huiles soumises aux conditions d'interactions accélérées. Les valeurs sont représentées dans la **figure 3-100** en fonction de la nature de l'huile, soit une huile témoin, en interaction avec les PP ou avec les PLA, et de la durée d'interaction. L'acidité de l'huile témoin à t=0 est aux alentours de 0,46%. Elle augmente légèrement dans les huiles témoins et les huiles en interaction avec le PLA, pour atteindre des valeurs aux alentours de 0,54%. Toutefois, l'acidité des huiles en contact avec les PP augmente considérablement durant les 30 jours d'interaction pour atteindre une valeur maximale de 0,80%. Ce comportement confirmerait les hypothèses émises suite aux analyses MIR/ICA des huiles en interaction avec le PP. En effet, l'indice d'acidité des huiles est un indicateur de l'hydrolyse de l'huile d'olive qui pourrait être en relation avec la diminution des longueurs de chaînes carbonées (Botosoa, Chéné, & Karoui, 2013).

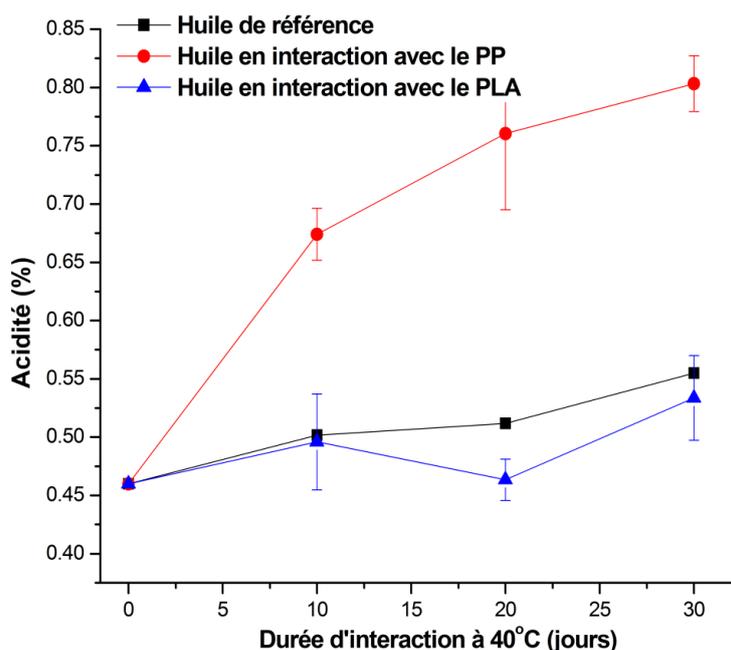


Figure 3-100 : Acidités des huiles d'olive conservées pendant 30 jours à 40°C.

3. RÉCAPITULATIF DES MÉTHODOLOGIES DÉVELOPPÉES

Le **tableau 3-21** récapitule les méthodologies analytiques qui ont été développées pour l'analyse des p-FCMs. L'objectif principal de toutes ces méthodes consistait à analyser les IAS et les NIAS dans ces matériaux plastiques en vue de construire une compréhension approfondie de leur composition, constituant un maillon important dans l'évaluation de leur sécurité sanitaire. Une méthodologie complémentaire a été mise au point pour la séparation efficace des p-FCMs en vue de leur recyclage, qui s'est avéré un critère primordial pour assurer la sécurité sanitaire du matériau recyclé.

Tableau 3-21 : Méthodologies développées pour la caractérisation des p-FCMs.

Objet de la méthodologie	p-FCM	Technique analytique	Technique chimiométrique	Publication
Analyse des IAS et des NIAS volatiles	Granulés, préformes et bouteilles en PET	HS-SPME/GC-MS	PCA, ICA, ComDim	<i>Talanta</i> , 2013 (annexe 5)
Analyse des IAS et des NIAS semi-volatiles	Granulés, préformes et bouteilles en PET	Extraction Soxhlet/GC-MS	-	-
Analyse des IAS et NIAS non-volatiles	Granulés, boîtes et sacs en PEHD et PEBD	Extraction Soxhlet/FIA-LC-ESI-MS	ICA	-
Analyses et quantification d'une famille spécifique d'IAS : les plastifiants	Films en PLA	ATR-MIR	ICA	En cours de préparation
Séparation efficace entre les p-FCMs en vue de leur recyclage	Divers p-FCMs en PP, PE, PET, PLA et PS	ATR-MIR	ICA	<i>Waste Management</i> , 2014 (annexe 6)

Le **tableau 3-22** récapitule les méthodologies développées pour l'évaluation des interactions entre les p-FCMs et les huiles végétales. L'objectif principal était d'identifier les migrants dans la matrice alimentaire par la combinaison entre les empreintes analytiques des huiles après contact avec les p-FCMs et les techniques chimiométriques, surtout l'ICA. Trois phénomènes ont pu être mis en évidence : l'oxydation et l'hydrolyse de l'huile, la sorption de l'huile dans les p-FCMs et la migration de contaminants volatils et non-volatils à partir des matériaux vers l'huile. Des analyses classiques des huiles ont été effectuées, telles que les indices de peroxydes et les acidités, afin de confirmer les hypothèses émises quant aux phénomènes d'interaction mis en évidence. Les masses d'huiles sorbées dans les p-FCMs étaient de même quantifiées pour compléter notre évaluation des interactions p-FCMs/huiles végétales.

Tableau 3-22 : Méthodologies développées pour l'évaluation des phénomènes d'interaction entre les p-FCMs et les huiles végétales.

Objet de la méthodologie	p-FCM	Huile végétale	Technique analytique	Technique chimométrique	Publication
Analyse des migrants volatils	PET	Huile de tournesol	HS-SPME/GC-MS	PCA, ICA, ComDim	<i>Journal of Agricultural and Food Chemistry</i> , 2013 (annexe 7)
Analyse des migrants volatils	PP-PLA	Huile d'olive	HS-SPME/GC-MS	ICA	En cours de préparation
Analyse directe des huiles après contact	PP-PLA	Huile d'olive	Fluorescence frontale 3D	ICA	<i>Analytica Chimica Acta</i> , 2014 (annexe 8)
Analyse directe des huiles après contact	PP-PLA	Huile d'olive	ATR-MIR	ICA	-

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

L'aptitude des matériaux plastiques au contact alimentaire et le besoin de les évaluer selon les réglementations en vigueur nécessitent une meilleure connaissance de leur composition ainsi que de leurs phénomènes d'interaction avec les denrées alimentaires au contact. De plus, les outils prédictifs de la sécurité sanitaire des p-FCMs, tels que la modélisation, requièrent une connaissance approfondie de la nature et de la concentration de chaque substance initialement présente dans le matériau. Les industries agroalimentaires (IAA) sont principalement concernées car selon la réglementation européenne en particulier, elles doivent garantir l'aptitude au contact des matériaux utilisés pour le conditionnement des aliments et sont ainsi demandeurs pour une meilleure traçabilité et un meilleur contrôle de leurs matériaux tout au long de la chaîne de fabrication. Toutefois, les approches analytiques employées pour l'évaluation de la sécurité sanitaire des p-FCMs sont complexes et laborieuses, surtout en ce qui concerne les substances non-intentionnellement ajoutées (NIAS), difficilement identifiables et quantifiables.

Notre stratégie a donc consisté à développer des approches analytiques complémentaires voire alternatives, en combinant les empreintes analytiques globales obtenues par des techniques spectroscopiques et chromatographiques avec les méthodes d'analyse multivariée appropriées. Quatre polymères ont été considérés dans ce travail : le PET, le PP, le PE et le PLA, couvrant largement la gamme des polymères utilisés dans le secteur des p-FCMs. Les interactions ont été étudiées avec les huiles végétales. Ces matrices alimentaires interagissent fortement avec les plastiques, vu leurs grandes affinités pour ces matériaux. Quatre types d'empreintes ont été traités dans le cadre de la thèse et sont : les TICs et les spectres de masse GC-MS, les spectres de fluorescence frontale 3D, les spectres MIR et les spectres de masse LC-ESI-MS. Ces empreintes étaient traitées, selon le cas, par trois techniques d'analyse multivariée : la PCA, l'ICA et la CCSWA. Dans tous les cas, il est important de souligner que ces approches nécessitent au préalable de s'assurer de la qualité des données analytiques, à savoir la sensibilité de la technique, la répétabilité des analyses, la réduction des contaminations croisées etc., et ultérieurement du soin accordé à la manipulation des données, la préparation des matrices et des cubes de données et les traitements chimiométriques.

1. LES PRINCIPAUX RÉSULTATS

Dans la première partie du travail, nous avons présenté les diverses méthodologies qui ont été développées pour la caractérisation du matériau plastique (p-FCM). Les approches mises au point concernaient principalement l'identification des IAS et des NIAS au sein de la structure polymère, tout en respectant les critères de simplicité et de rapidité fixés dans nos objectifs. Les approches analytiques choisies dépendaient surtout de la volatilité des analytes visés.

- Les composés volatils étaient mis en évidence dans le PET par HS-SPME/GC-MS, durant le procédé de mise en forme de bouteilles. Les TICs étaient traités par PCA, ICA et CCSWA, permettant de discriminer chaque type de PET analysés, soit les granulés, les préformes et les bouteilles. Les substances discriminantes étaient principalement des NIAS. Le soufflage s'est avéré être l'étape la plus critique du procédé, induisant une perte des composés volatils légers ainsi qu'une probable contamination du polymère par des substances appartenant aux familles des aldéhydes linéaires et des phtalates, surtout le DEP. L'ICA a permis d'obtenir des discriminations plus spécifiques que la PCA concernant la composition des échantillons en question. La CCSWA a compensé la perte de l'information dans les TICs en traitant la globalité de l'information qui se trouve dans les spectres de masse.
- Les composés semi-volatils du PET ont été analysés par extraction Soxhlet couplée à la GC-MS. Des composés appartenant à la famille des phtalates ont été de nouveau identifiés. Aucune évolution significative de ces composés n'a été mise en évidence en passant des granulés jusqu'aux bouteilles. Ainsi, la composition en substances semi-volatiles des PET n'a pas été influencée par le procédé de fabrication, contrairement à la composition en substances volatiles qui a présenté des évolutions remarquablement importantes.
- Les composés non-volatils ont été analysés dans des p-FCMs en PEHD et PEBD. Une nouvelle approche analytique a été mise au point. Elle consistait à analyser les extraits solvants des matériaux par FIA-LC-ESI-MS suivie par le traitement des spectres de masse moyens par ICA. Dans une première étape, les performances analytiques de la méthode ont été testées en utilisant des solutions d'additifs standards. Les premières mises au point de la méthode ont porté sur la contamination croisée le long des séquences d'analyse, la dérive du signal d'un contrôle qualité et l'effet du pH de la phase mobile sur

l'amélioration des intensités des signaux détectés. D'après les résultats de l'ICA, nous avons pu confirmer que le signal du blanc reste faible le long des séquences d'analyse, que les signaux des contrôles qualité ne dérivent pas avec le temps ainsi qu'une meilleure répétabilité des injections est obtenue à pH acide en ESI (+) et basique en ESI (-). Dans un second temps, les extraits de PE ont été analysés par la méthode mise au point. Des IAS appartenant aux familles des antioxydants et des stabilisants à la lumière ont été principalement identifiées dans les p-FCMs analysés. Plusieurs m/z ont pu être détectés mais sont restés inconnus et pourraient correspondre à des IAS ou éventuellement à des NIAS.

- Une approche par analyse directe du matériau a permis l'identification et la quantification des plastifiants dans les PLA, en traitant les spectres ATR-MIR par l'ICA. 4 formulations étaient étudiées, consistant en 4 plastifiants (ATBC, DOA, PEG et PID37) incorporés au PLA à 4 niveaux de concentrations (5, 10, 15 et 20%). Les différentes formulations étaient individuellement discriminées par un double effet de la nature du plastifiant et de sa concentration. Dans une deuxième étape, un modèle quantitatif a été construit pour chaque plastifiant, permettant de le quantifier dans les PLA par une simple analyse ATR-MIR et un calcul rapide selon le modèle ICA établi. Tous les modèles ont assuré des corrélations supérieures à 0,96, confirmant la relation linéaire entre les proportions calculées par ICA et les concentrations réelles des plastifiants dans le PLA.

Par ailleurs, notre approche couplant l'empreinte MIR du matériau et les traitements chimiométriques a montré son intérêt pour la discrimination des différentes familles de plastiques en vue de leur recyclage. Cette étape constitue une condition cruciale pour assurer les propriétés physico-chimiques ainsi que la sécurité sanitaire du matériau recyclé.

Dans la deuxième partie du travail, les approches développées étaient consacrées à l'évaluation des interactions entre les p-FCMs et les huiles végétales en contact. Cette matrice alimentaire est considérée parmi les plus complexes à analyser. Les interactions ont été établies entre trois types de p-FCMs : le PET, le PP et le PLA, et deux types d'huiles végétales : l'huile de tournesol et l'huile d'olive.

Dans un premier temps, les migrants volatils étaient ciblés. L'analyse a été effectuée par HS-SPME/GC-MS. Ensuite, les TICs étaient traités par PCA et ICA. Le cube de données renfermant la totalité de l'information qui se trouve dans les spectres de masse a été traité par

CCSWA. Ces mêmes lots d'échantillon ont été analysés par des méthodes directes : la fluorescence frontale 3D et l'ATR-MIR couplées à l'ICA dans le but d'évaluer les interactions p-FCMs / huile sans aucune préparation préalable de l'échantillon.

Suite aux traitements chimiométriques des matrices et cubes de données, issus de toutes les méthodes analytiques employées, deux phénomènes principaux étaient mis en évidence : le premier lié à l'oxydation de l'huile sous les conditions d'interactions accélérées adoptées dans ce travail et un deuxième phénomène lié aux interactions p-FCMs / huiles végétales.

Des migrants volatils, appartenant probablement à la famille des BTEXS, ont pu être mis en évidence dans le cas des interactions du PET avec les huiles de tournesol. Dans tout ce qui concerne les interactions entre le PP et le PLA avec les huiles d'olive, l'identification directe des migrants n'a pas pu être effectuée. L'analyse des volatils par HS-SPME/GC-MS a mis en évidence une diminution des concentrations de composés volatils marqueurs de l'huile suite aux contacts avec les PP et les PLA. Les analyses par fluorescence frontale 3D ont permis de souligner une migration probable de molécules à activité antioxydante à partir des p-FCMs vers l'huile d'olive en contact, qui aurait engendré un ralentissement dans leurs oxydations. Cette hypothèse a été ensuite confirmée par la mesure des indices de peroxydes des huiles en question. Une observation similaire a été remarquée suite aux analyses par ATR-MIR des huiles d'olive en interaction avec le PP. Les indices d'acidité de ces dernières ont augmenté en fonction de la durée d'interaction. Les difficultés rencontrées dans les interprétations des résultats seraient probablement dues à la composition très complexe de ces huiles d'olive de qualité extra-vierge, que ce soit au niveau des composés volatils ou non-volatils.

2. LES PERSPECTIVES

Les approches mises au point durant la thèse, couplant les empreintes analytiques globales aux méthodes d'analyse multivariée, ont été développées, confirmées et exploitées selon les objectifs précis considérés dans chaque cas. Toutefois, ces approches sont polyvalentes et peuvent répondre à beaucoup d'autres objectifs et questions, surtout dans le secteur des industries agroalimentaires ainsi que des industries de transformation des matériaux destinés au contact alimentaire. Ainsi, les suivis des traçabilités des matériaux, les contrôles qualité selon le grade, la composition etc., les séparations entre les polymères et les contrôles des procédés de fabrication et de mise en forme des matériaux, peuvent être effectués par un simple couplage entre les empreintes globales et les modèles chimiométriques appropriés.

Les aspects qualitatifs étaient principalement visés dans cette thèse. Toutefois, l'extrapolation des approches vers la quantification a été démontrée et confirmée par la méthode sur la quantification des plastifiants dans le PLA.

En ce qui concerne les approches d'analyse des composés semi- et non-volatils des matériaux plastiques, la technique d'extraction adoptée était le Soxhlet. Bien qu'elle soit laborieuse, cette technique a assuré des rendements d'extraction et une robustesse satisfaisant dans les approches développées. Toutefois, l'utilisation d'autres techniques pourraient être envisagée telle que l'extraction par fluide supercritique, assurant des rendements d'extraction élevés, une meilleure répétabilité ainsi que des temps d'extraction relativement courts.

Dans l'approche FIA-LC-ESI-MS, le spectromètre de masse utilisé était constitué par une source d'ionisation « ESI » et un analyseur du type « piège ionique ». La source ESI a limité la gamme de substances détectées à celles ayant des polarités relativement élevées. Il serait intéressant de tester l'approche avec des sources APCI et si possible APPI afin d'étendre la plage de polarités détectées. En outre, l'analyseur « piège ionique » utilisé possède une faible résolution. Il serait impératif de travailler avec des analyseurs à très hautes résolutions (*Orbitrap*, *ICR : ion cyclotron resonance*) afin de pouvoir identifier les IAS mais surtout les NIAS, avec des précisions d'identification élevées.

La méthodologie ATR-MIR développée pour l'analyse des plastifiants dans les PLA a été validée pour des formulations individuelles en plastifiants. En effet, chaque film PLA analysé était formulé avec un plastifiant particulier. Il convient d'étendre cette approche à des analyses quantitatives de mélange d'analytes ainsi que substituer la FTIR par d'autres techniques spectroscopiques plus sensibles et plus spécifiques telle que la RMN, la spectroscopie de masse directe (*ASAP : atmospheric solid analysis probe*, *DART : direct analysis in real time*, *MALDI : matrix assisted laser desorption/ionization* etc.), permettant ainsi de détecter d'autres analytes qui se trouvent à des concentrations plus faibles dans les p-FCMs, tels que les antioxydants, les stabilisants à la lumière, les NIAS etc.

Les matériaux plastiques ont été séparés avec une efficacité très élevée par une simple analyse par ATR-MIR couplée à l'ICA. Toutefois, les essais étaient effectués à l'échelle laboratoire. Des tests ultérieurs seront nécessaires pour valider l'approche avec des plastiques souillés provenant des déchets, afin d'ajuster notre modèle ICA vis-à-vis des contaminants et impuretés pouvant se trouver aux surfaces des plastiques.

Les outils prédictifs, comme déjà indiqué, nécessitent une connaissance approfondie de la nature et de la quantité des substances présentes dans le matériau. Par conséquent, les connaissances obtenues suite à nos travaux d'identification et de quantification des IAS/NIAS pourront être employées pour des objectifs de modélisation mathématique des phénomènes de transfert p-FCMs/denrées alimentaires.

Plusieurs difficultés ont été rencontrées dans les approches ayant pour but de mettre en évidence les phénomènes d'interactions p-FCMs / huiles végétales. Il serait intéressant d'envisager des préparations préalables de l'échantillon afin de réduire les composés de l'huile interférents dans l'analyse des composés migrants ou bien envisager des approches analytiques ciblées permettant une meilleure sélectivité dans l'analyse. Dans l'approche consistant à l'analyse des huiles d'olive suite à leur interaction avec le PP et le PLA, il serait impératif d'analyser le matériau après interaction par des techniques d'espaces de têtes couplées à la GC-MS afin de confirmer la sorption des composés volatils de l'huile dans la matrice polymère.

Dans le cadre de la thèse, trois méthodes d'analyse multivariée étaient employées : la PCA, l'ICA et la CCSWA. D'autres techniques pourraient être utilisées afin de répondre à des objectifs spécifiques concernant la sécurité sanitaire des p-FCMs. Les méthodes multi-tableaux seraient particulièrement intéressantes surtout en combinant des données provenant de diverses techniques analytiques avec des données toxicologiques, sensorielles etc.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aguado, J., Serrano, D. P., & San Miguel, G. (2007). European trends in the feedstock recycling of plastic wastes. *Global NEST Journal*, 9(1), 12–19.
- Al Rayes, L., Saliba, C. O., Ghanem, A., & Randon, J. (2012). BTES and aldehydes analysis in PET-bottled water in Lebanon. *Food Additives & Contaminants. Part B, Surveillance*, 5(3), 221–7. doi:10.1080/19393210.2012.698311
- Alin, J., & Hakkarainen, M. (2011). Microwave heating causes rapid degradation of antioxidants in polypropylene packaging, leading to greatly increased specific migration to food simulants as shown by ESI-MS and GC-MS. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59(10), 5418–27. doi:10.1021/jf1048639
- Allen, V., Kalivas, J. H., & Rodriguez, R. G. (1999). Optics InfoBase Applied Spectroscopy - Post-Consumer Plastic Identification Using Raman Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 53(6), 672–681.
- Alonso-Salces, R. M., Héberger, K., Holland, M. V., Moreno-Rojas, J. M., Mariani, C., Bellan, G., Reniero, F., Guillou, C. (2010). Multivariate analysis of NMR fingerprint of the unsaponifiable fraction of virgin olive oils for authentication purposes. *Food Chemistry*, 118(4), 956–965. doi:10.1016/j.foodchem.2008.09.061
- Amiridou, D., & Voutsas, D. (2011). Alkylphenols and phthalates in bottled waters. *Journal of Hazardous Materials*, 185(1), 281–6. doi:10.1016/j.jhazmat.2010.09.031
- Ammari, F., Bendoula, R., Jouan-Rimbaud Bouveresse, D., Rutledge, D. N., & Roger, J.-M. (2014). 3D front face solid-phase fluorescence spectroscopy combined with Independent Components Analysis to characterize organic matter in model soils. *Talanta*, 125, 146–52. doi:10.1016/j.talanta.2014.02.049
- Ammari, F., Cordella, C. B. Y., Boughanmi, N., & Rutledge, D. N. (2012). Independent components analysis applied to 3D-front-face fluorescence spectra of edible oils to study the antioxidant effect of *Nigella sativa* L. extract on the thermal stability of heated oils. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 113, 32–42. doi:10.1016/j.chemolab.2011.06.005
- Ammari, F., Jouan-Rimbaud-Bouveresse, D., Boughanmi, N., & Rutledge, D. N. (2012). Study of the heat stability of sunflower oil enriched in natural antioxidants by different analytical techniques and front-face fluorescence spectroscopy combined with Independent Components Analysis. *Talanta*, 99, 323–9. doi:10.1016/j.talanta.2012.05.059
- Angerosa, F. (2002). Influence of volatile compounds on virgin olive oil quality evaluated by analytical approaches and sensor panels. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 639–660.

- Angerosa, F., Servili, M., Selvaggini, R., Taticchi, A., Esposto, S., & Montedoro, G. (2004). Volatile compounds in virgin olive oil: occurrence and their relationship with the quality. *Journal of Chromatography A*, 1054(1-2), 17–31. doi:10.1016/j.chroma.2004.07.093
- Anzano, J., Bonilla, B., Montull-Ibor, B., & Casas-González, J. (2011). Plastic identification and comparison by multivariate techniques with laser-induced breakdown spectroscopy. *Journal of Applied Polymer Science*, 121(5), 2710–2716.
- Anzano, J., Casanova, M.-E., Bermúdez, M.-S., & Lasheras, R.-J. (2006). Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Polymer Testing*, 25(5), 623–627. doi:10.1016/j.polymertesting.2006.04.005
- Aouidi, F., Dupuy, N., Artaud, J., Roussos, S., Msallem, M., Perraud-Gaime, I., & Hamdi, M. (2012). Discrimination of five Tunisian cultivars by Mid InfraRed spectroscopy combined with chemometric analyses of olive *Olea europaea* leaves. *Food Chemistry*, 131(1), 360–366. doi:10.1016/j.foodchem.2011.08.041
- Arora, A. P., & Halek, G. W. (1994). Structure and Cohesive Energy Density of Fats and Their Sorption by Polymer Films. *Journal of Food Science*, 59(6), 1325–1327. doi:10.1111/j.1365-2621.1994.tb14707.x
- Auras, R., Harte, B., & Selke, S. (2004). An overview of polylactides as packaging materials. *Macromolecular Bioscience*, 4(9), 835–64. doi:10.1002/mabi.200400043
- Bach, C. (2011). *Évaluation de la migration des constituants de l'emballage en poly(éthylène téréphtalate) (PET) vers l'eau. Des facteurs d'influence et du potentiel toxique des migrants*. Ph.D thesis. Institut National Polytechnique de Lorraine, France, 269p.
- Bach, C., Dauchy, X., Chagnon, M.-C., & Etienne, S. (2012). Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Research*, 46(3), 571–83. doi:10.1016/j.watres.2011.11.062
- Bach, C., Dauchy, X., Severin, I., Munoz, J.-F., Etienne, S., & Chagnon, M.-C. (2013). Effect of temperature on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*, 139(1-4), 672–80. doi:10.1016/j.foodchem.2013.01.046
- Bach, C., Dauchy, X., Severin, I., Munoz, J.-F., Etienne, S., & Chagnon, M.-C. (2014). Effect of sunlight on the release of intentionally and non-intentionally added substances from polyethylene terephthalate (PET) bottles into water: chemical analysis and potential toxicity. *Food Chemistry*, 162, 63–71. doi:10.1016/j.foodchem.2014.04.020
- Badía, J. D., Strömberg, E., Ribes-Greus, A., & Karlsson, S. (2011). A statistical design of experiments for optimizing the MALDI-TOF-MS sample preparation of polymers. An application in the assessment of the thermo-mechanical degradation mechanisms of poly(ethylene terephthalate). *Analytica Chimica Acta*, 692(1-2), 85–95. doi:10.1016/j.aca.2011.02.063

- Baiardo, M., Frisoni, G., Scandola, M., Rimelen, M., Lips, D., Ruffieux, K., & Wintermantel, E. (2003). Thermal and mechanical properties of plasticized poly (L-lactic acid). *Journal of Applied Polymer Science*, *90*, 1731–1738.
- Banaee, M., & Tavassoli, S. H. (2012). Discrimination of polymers by laser induced breakdown spectroscopy together with the DFA method. *Polymer Testing*, *31*(6), 759–764. doi:10.1016/j.polymertesting.2012.04.010
- Barbier, S., Perrier, S., Freyermuth, P., Perrin, D., Gallard, B., & Gilon, N. (2013). Plastic identification based on molecular and elemental information from laser induced breakdown spectra: a comparison of plasma conditions in view of efficient sorting. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, *88*, 167–173. doi:10.1016/j.sab.2013.06.007
- Begley, T., Castle, L., Feigenbaum, A., Franz, R., Hinrichs, K., Lickly, T., ... Piringer, O. (2005). Evaluation of migration models that might be used in support of regulations for food-contact plastics. *Food Additives and Contaminants*, *22*(1), 73–90. doi:10.1080/02652030400028035
- Begley, T. H., Biles, J. E., Cunningham, C., & Piringer, O. (2004). Migration of a UV stabilizer from polyethylene terephthalate (PET) into food simulants. *Food Additives and Contaminants*, *21*(10), 1007–14. doi:10.1080/02652030400010447
- Beigbeder, J., Perrin, D., Mascaro, J.-F., & Lopez-Cuesta, J.-M. (2013). Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices. *Resources, Conservation and Recycling*, *78*, 105–114. doi:10.1016/j.resconrec.2013.07.006
- Beißmann, S., Stiftinger, M., Grabmayer, K., Wallner, G., Nitsche, D., & Buchberger, W. (2013). Monitoring the degradation of stabilization systems in polypropylene during accelerated aging tests by liquid chromatography combined with atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry. *Polymer Degradation and Stability*, *98*(9), 1655–1661. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.015
- Bell, A. J., & Sejnowski, T. J. (1995). An information-maximization approach to blind separation and blind deconvolution. *Neural Computation*, *7*(6), 1129–59.
- Beltrán, G., Jiménez, A., del Rio, C., Sánchez, S., Martínez, L., Uceda, M., & Aguilera, M. P. (2010). Variability of vitamin E in virgin olive oil by agronomical and genetic factors. *Journal of Food Composition and Analysis*, *23*(6), 633–639. doi:10.1016/j.jfca.2010.03.003
- Bendini, A., Cerretani, L., & Salvador, M. (2009). Stability of the sensory quality of virgin olive oil during storage: An overview. *Ital. J. Food Sci*, *21*(4), 5–18.
- Berlinet, C., Brat, P., & Ducruet, V. (2008). Quality of orange juice in barrier packaging material. *Packaging Technology and Science*, *21*(5), 279–286. doi:10.1002/pts.802

- Bertrand, D., & Cordella, C. (2011). SAISIR package: Free toolbox for chemometrics in the Matlab, Octave or Scilab environments. Available from: http://www.chimie-metrie.fr/saisir_webpage.html.
- Bezati, F., Froelich, D., Massardier, V., & Maris, E. (2010). Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 30(4), 591–6. doi:10.1016/j.wasman.2009.11.011
- Bezati, F., Froelich, D., Massardier, V., & Maris, E. (2011). Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: Proposal for selecting some relevant tracers. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(12), 1214–1221. doi:10.1016/j.resconrec.2011.05.014
- Bezerra, M. A., Santelli, R. E., Oliveira, E. P., Villar, L. S., & Escaleira, L. A. (2008). Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, 76(5), 965–77. doi:10.1016/j.talanta.2008.05.019
- Bhunja, K., Sablani, S. S., Tang, J., & Rasco, B. (2013). Migration of Chemical Compounds from Packaging Polymers during Microwave, Conventional Heat Treatment, and Storage. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 12, 523–545. doi:10.1111/1541-4337.12028
- Biedermann, M., Fiselier, K., Marmiroli, G., Avanzini, G., Rutschmann, E., Pfenninger, S., & Grob, K. (2008). Migration from the gaskets of lids into oily foods: first results on polyadipates. *European Food Research and Technology*, 226(6), 1399–1407. doi:10.1007/s00217-007-0670-4
- Biedermann, M., & Grob, K. (2006). GC Method for Determining Polyadipate Plasticizers in Foods: Transesterification to Dibutyl Adipate, Conversion to Migrating Polyadipate. *Chromatographia*, 64(9-10), 543–552. doi:10.1365/s10337-006-0071-z
- Biedermann-Brem, S., Kasprick, N., Simat, T., & Grob, K. (2012). Migration of polyolefin oligomeric saturated hydrocarbons (POSH) into food. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 29(3), 449–60. doi:10.1080/19440049.2011.641164
- Block, C., Wynants, L., Kelchtermans, M., De Boer, R., & Compernelle, F. (2006). Identification of polymer additives by liquid chromatography–mass spectrometry. *Polymer Degradation and Stability*, 91(12), 3163–3173. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2006.07.015
- Boiret, M., Rutledge, D. N., Gorretta, N., Ginot, Y.-M., & Roger, J.-M. (2013). Application of independent component analysis on Raman images of a pharmaceutical drug product: Pure spectra determination and spatial distribution of constituents. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 90C, 78–84. doi:10.1016/j.jpba.2013.11.025
- Bosque-Sendra, J. M., Cuadros-Rodríguez, L., Ruiz-Samblás, C., & de la Mata, A. P. (2012). Combining chromatography and chemometrics for the characterization and

- authentication of fats and oils from triacylglycerol compositional data-a review. *Analytica Chimica Acta*, 724, 1–11. doi:10.1016/j.aca.2012.02.041
- Botosoa, E. P., Chéné, C., & Karoui, R. (2013). Use of front face fluorescence for monitoring lipid oxidation during ageing of cakes. *Food Chemistry*, 141(2), 1130–9. doi:10.1016/j.foodchem.2013.03.059
- Bouveresse, D. J.-R., Benabid, H., & Rutledge, D. N. (2007). Independent component analysis as a pretreatment method for parallel factor analysis to eliminate artefacts from multiway data. *Analytica Chimica Acta*, 589(2), 216–24. doi:10.1016/j.aca.2007.02.061
- Bradley, E., & Coulier, L. (2007). *An investigation into the reaction and breakdown products from starting substances used to produce food contact plastics*. Food and Environment Agency, Sand Hutton, York YO41 1LZ, Project code: A03054. Retrieved from http://foodbase.org.uk/results.php?f_report_id=518
- Buchalla, R., & Begley, T. H. (2006). Characterization of gamma-irradiated polyethylene terephthalate by liquid-chromatography–mass-spectrometry (LC–MS) with atmospheric-pressure chemical ionization (APCI). *Radiation Physics and Chemistry*, 75(1), 129–137. doi:10.1016/j.radphyschem.2005.05.012
- Buchberger, W., & Stiftinger, M. (2012). *Mass Spectrometry of Polymers – New Techniques*. (M. Hakkarainen, Ed.) (Vol. 248, pp. 39–68). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg. doi:10.1007/978-3-642-28041-2
- Bureau of International Recycling (BIR). (2013). Retrieved from <http://www.bir.org/industry/plastics/> (consulted october 2013).
- Cajka, T., Riddellova, K., Klimankova, E., Cerna, M., Pudil, F., & Hajslova, J. (2010). Traceability of olive oil based on volatiles pattern and multivariate analysis. *Food Chemistry*, 121(1), 282–289. doi:10.1016/j.foodchem.2009.12.011
- Calligaris, S., Sovrano, S., Manzocco, L., & Nicoli, M. C. (2006). Influence of crystallization on the oxidative stability of extra virgin olive oil. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(2), 529–35. doi:10.1021/jf051808b
- Candioti, L. V., De Zan, M. M., Cámara, M. S., & Goicoechea, H. C. (2014). Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development. *Talanta*, 124, 123–38. doi:10.1016/j.talanta.2014.01.034
- Canellas, E., Vera, P., Domeño, C., Alfaro, P., & Nerín, C. (2012). Atmospheric pressure gas chromatography coupled to quadrupole-time of flight mass spectrometry as a powerful tool for identification of non intentionally added substances in acrylic adhesives used in food packaging materials. *Journal of Chromatography. A*, 1235, 141–8. doi:10.1016/j.chroma.2012.02.039
- Cao, X.-L. (2008). Determination of phthalates and adipate in bottled water by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography/mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A*, 1178(1-2), 231–8. doi:10.1016/j.chroma.2007.11.095

- Carlsson, D. J., Krzymien, M. E., Deschênes, L., Mercier, M., & Vachon, C. (2001). Phosphite additives and their transformation products in polyethylene packaging for gamma-irradiation. *Food Additives and Contaminants*, 18(6), 581–91. doi:10.1080/02652030120109
- Carvalho, M. T., Agante, E., & Durão, F. (2007). Recovery of PET from packaging plastics mixtures by wet shaking table. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 27(12), 1747–54. doi:10.1016/j.wasman.2006.08.015
- Carvalho, T., Durão, F., & Ferreira, C. (2010). Separation of packaging plastics by froth flotation in a continuous pilot plant. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 30(11), 2209–15. doi:10.1016/j.wasman.2010.05.023
- Casale, M., Sinelli, N., Oliveri, P., Di Egidio, V., & Lanteri, S. (2010). Chemometrical strategies for feature selection and data compression applied to NIR and MIR spectra of extra virgin olive oils for cultivar identification. *Talanta*, 80(5), 1832–7. doi:10.1016/j.talanta.2009.10.030
- Castillo, R., Biedermann, M., Riquet, A.-M., & Grob, K. (2013). Comprehensive on-line HPLC-GC for screening potential migrants from polypropylene into food: The effect of pulsed light decontamination as an example. *Polymer Degradation and Stability*, 98(9), 1679–1687. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.06.007
- Cayot, N., Dury-Brun, C., Karbowiak, T., Savary, G., & Voilley, a. (2008). Measurement of transport phenomena of volatile compounds: A review. *Food Research International*, 41(4), 349–362. doi:10.1016/j.foodres.2008.02.002
- Cecchi, T., Passamonti, P., & Cecchi, P. (2009). Is It Advisable to Store Olive Oil in PET Bottles? *Food Reviews International*, 25(4), 271–283. doi:10.1080/87559120903155743
- Cecchi, T., Passamonti, P., & Cecchi, P. (2010). Study of the quality of extra virgin olive oil stored in PET bottles with or without an oxygen scavenger. *Food Chemistry*, 120(3), 730–735. doi:10.1016/j.foodchem.2009.11.001
- Cert, A., Moreda, W., & Pérez-Camino, M. C. (2000). Chromatographic analysis of minor constituents in vegetable oils. *Journal of Chromatography. A*, 881(1-2), 131–48.
- Chalmers, J. M., & Everall, N. J. (1996). FTIR, FT-Raman and chemometrics: applications to the analysis and characterisation of polymers. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 15(1), 18–25. doi:10.1016/0165-9936(96)88033-2
- Charlton, A. J., Robb, P., Donarski, J. a., & Godward, J. (2008). Non-targeted detection of chemical contamination in carbonated soft drinks using NMR spectroscopy, variable selection and chemometrics. *Analytica Chimica Acta*, 618(2), 196–203. doi:10.1016/j.aca.2008.04.050
- Cheikhousman, R. (2006). *Étude de l'influence du traitement thermique sur la qualité et la composition des huiles végétales : les apports des méthodes chimiométriques*. Ph.D thesis. Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech), Paris, France, 266p.

- Cheikhousman, R., Zude, M., Bouveresse, D. J.-R., Léger, C. L., Rutledge, D. N., & Birlouez-Aragon, I. (2005). Fluorescence spectroscopy for monitoring deterioration of extra virgin olive oil during heating. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 382(6), 1438–43. doi:10.1007/s00216-005-3286-1
- Chércoles Asensio, R., San Andrés Moya, M., de la Roja, J. M., & Gómez, M. (2009). Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 395(7), 2081–96. doi:10.1007/s00216-009-3201-2
- Chevalier, L., Marco, Y., & Regnier, G. (2001). Modification des propriétés durant le soufflage des bouteilles plastiques en PET. *Mécanique & Industries*, 2139, 229–248.
- Choe, E., & Min, D. B. (2006). Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety Mechanisms and Factors for Edible Oil Oxidation. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 5, 169–186.
- Choi, S.-S., & Jang, J.-H. (2011). Analysis of UV absorbers and stabilizers in polypropylene by liquid chromatography/atmospheric pressure chemical ionization-mass spectrometry. *Polymer Testing*, 30(6), 673–677. doi:10.1016/j.polymertesting.2011.05.011
- Chomon, P. (2008). Emballages plastiques Polymères utilisés. *Techniques de L'ingénieur*, AM 3 575.
- Chuang, Y.-K., Hu, Y.-P., Yang, I.-C., Delwiche, S. R., Lo, Y. M., Tsai, C.-Y., & Chen, S. (2014). Integration of independent component analysis with near infrared spectroscopy for evaluation of rice freshness. *Journal of Cereal Science*, 60(1), 238–242. doi:10.1016/j.jcs.2014.03.005
- Chuang, Y.-K., Yang, I.-C., Lo, Y. M., Tsai, C.-Y., & Chen, S. (2014). Integration of independent component analysis with near-infrared spectroscopy for analysis of bioactive components in the medicinal plant *Gentiana scabra* Bunge. *Journal of Food and Drug Analysis*, 22(3), 336–344. doi:10.1016/j.jfda.2014.01.021
- Chun, M.-H., Kim, E. K., Yu, S. M., Oh, M. S., Moon, K.-Y., Jung, J. H., & Hong, J. (2011). GC/MS combined with chemometrics methods for quality control of *Schizonepeta tenuifolia* Briq: Determination of essential oils. *Microchemical Journal*, 97(2), 274–281. doi:10.1016/j.microc.2010.09.015
- Cichelli, A., & Pertesana, G. Pietro. (2004). High-performance liquid chromatographic analysis of chlorophylls, pheophytins and carotenoids in virgin olive oils: chemometric approach to variety classification. *Journal of Chromatography A*, 1046(1-2), 141–146. doi:10.1016/j.chroma.2004.06.093
- Colomines, G., Ducruet, V., Courgneau, C., Guinault, A., & Domenek, S. (2010). Barrier properties of poly(lactic acid) and its morphological changes induced by aroma compound sorption. *Polymer International*, (January 2009), 818–826. doi:10.1002/pi.2793

- Commission regulation (EC) No 282/2008 of 27 March 2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending Regulation (EC) No 2023/2006. , Pub. L. No. 282/2008 (2008). Official Journal of the European Union.
- Commission regulation (EC) No 2023/2006 of 22 December 2006 on good manufacturing practice for materials and articles intended to come into contact with food (2006). Official Journal of the European Union.
- Commission regulation (EEC) No 2568/91 of 11 July 1991 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis (1991). Official Journal of the European Union.
- Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. , Pub. L. No. 10/2011 (2011). Official Journal of the European Union.
- Cordella, C.B. (2012). PCA: the basic building block of chemometrics. In I. S. Krull (Ed.), *Analytical Chemistry* (pp. 1–46). InTech. doi:10.5772/3086
- Cordella, C.B., Tekye, T., Rutledge, D. N., & Leardi, R. (2012). A multiway chemometric and kinetic study for evaluating the thermal stability of edible oils by ¹H NMR analysis: comparison of methods. *Talanta*, 88, 358–68. doi:10.1016/j.talanta.2011.11.001
- Coulier, L., Kaal, E. R., Tienstra, M., & Hankemeier, T. (2005). Identification and quantification of (polymeric) hindered-amine light stabilizers in polymers using pyrolysis–gas chromatography–mass spectrometry and liquid chromatography–ultraviolet absorbance detection–evaporative light scattering detection. *Journal of Chromatography A*, 1062(2), 227–238. doi:10.1016/j.chroma.2004.11.013
- Courgneau, C., Domenek, S., Guinault, A., Avérous, L., & Ducruet, V. (2011). Analysis of the Structure-Properties Relationships of Different Multiphase Systems Based on Plasticized Poly(Lactic Acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 19(2), 362–371. doi:10.1007/s10924-011-0285-5
- Crompton, T. R. (2007). *Additive migration from plastics into foods: A guide for analytical chemists*. *Additive Migration from Plastics into Foods: A guide for analytical chemists* (p. 326). United Kingdom: Smithers Rapra Technology Limited.
- Cuvelier, M., & Maillard, M. (2012). Stabilité des huiles alimentaires au cours de leur stockage. *Oléagineux, Corps Gras, Lipides*, 19(2), 125–132. doi:10.1684/ocl.2012.0440
- De Lathauwer, L., De Moor, B., & Vandewalle, J. (2000). An introduction to independent component analysis. *Journal of Chemometrics*, 14(3), 123–149. doi:10.1002/1099-128X(200005/06)14:3<123::AID-CEM589>3.0.CO;2-1
- Debrus, B., Lebrun, P., Kindenge, J. M., Lecomte, F., Ceccato, a, Caliaro, G., ... Hubert, P. (2011). Innovative high-performance liquid chromatography method development for the screening of 19 antimalarial drugs based on a generic approach, using design of experiments, independent component analysis and design space. *Journal of Chromatography. A*, 1218(31), 5205–15. doi:10.1016/j.chroma.2011.05.102

- Desbonnet, J. (2001). Polyesters thermoplastiques PET et PBT pour injection. *Techniques de L'ingénieur, AM 3 376*, 1–12.
- Dimitrov, N., Kratofil Krehula, L., Ptiček Siročić, A., & Hrnjak-Murgić, Z. (2013). Analysis of recycled PET bottles products by pyrolysis-gas chromatography. *Polymer Degradation and Stability* (Vol. 98, pp. 972–979). Elsevier Ltd. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2013.02.013
- Dionex. (2010). Les systèmes ASE: l'extraction accélérée par solvant. Retrieved from <http://dionex.com>
- Dodbiba, G., & Fujita, T. (2004). Progress in Separating Plastic Materials for Recycling. *Physical Separation in Science and Engineering*, 13(3-4), 165–182. doi:10.1080/14786470412331326350
- Dopico-García, M., Cela-Perez, C., Lopez-Vilarino, J. M., Gonzalez-Rodriguez, M. V., & Barral-Losada, L. F. (2011). An approach to imprint irganox 1076: Potential application to the specific migration test in olive oil. *Journal of Applied Polymer Science*, 119, 2866–2874. doi:10.1002/app
- Dopico-García, M. S., López-Vilariño, J. M., & Gonzalez-Rodríguez, M. V. (2007). Antioxidant content of and migration from commercial polyethylene, polypropylene, and polyvinyl chloride packages. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 55(8), 3225–31. doi:10.1021/jf070102+
- Driffield, M., Bradley, E. L., Leon, I., Lister, L., Speck, D. R., Castle, L., & Potter, E. L. J. (2014). Analytical screening studies on irradiated food packaging. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 31(3), 556–65. doi:10.1080/19440049.2013.865087
- Ducruet, V., Vitrac, O., Saillard, P., Guichard, E., Feigenbaum, a, & Fournier, N. (2007). Sorption of aroma compounds in PET and PVC during the storage of a strawberry syrup. *Food Additives and Contaminants*, 24(11), 1306–17. doi:10.1080/02652030701361283
- Dufour, C., & Loonis, M. (2007). Flavonoids and their oxidation products protect efficiently albumin-bound linoleic acid in a model of plasma oxidation. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1770(6), 958–65. doi:10.1016/j.bbagen.2007.02.005
- Dufour, E., & Frencia, J. P. (2001). Une empreinte digitale de la viande. *Viandes et Produits Carnés*, 22(1), 9–14.
- Dupuy, N., Galtier, O., Ollivier, D., Vanloot, P., & Artaud, J. (2010). Comparison between NIR, MIR, concatenated NIR and MIR analysis and hierarchical PLS model. Application to virgin olive oil analysis. *Analytica Chimica Acta*, 666(1-2), 23–31. doi:10.1016/j.aca.2010.03.034
- Dury-Brun, C., Chalier, P., Desobry, S., & Voilley, A. (2007). Multiple Mass Transfers of Small Volatile Molecules Through Flexible Food Packaging. *Food Reviews International*, 23(3), 199–255. doi:10.1080/87559120701418319

- Dutra, C., Pezo, D., Freire, M. T. D. A., Nerín, C., & Reyes, F. G. R. (2011). Determination of volatile organic compounds in recycled polyethylene terephthalate and high-density polyethylene by headspace solid phase microextraction gas chromatography mass spectrometry to evaluate the efficiency of recycling processes. *Journal of Chromatography. A*, 1218(10), 1319–30. doi:10.1016/j.chroma.2010.12.099
- Duval, C. (2004). Polypropylènes (PP). *Techniques de L'ingénieur, AM 3 320*.
- Dzięcioł, M., & Trzecznyński, J. (2001). Temperature and atmosphere influences on smoke composition during thermal degradation of poly (ethylene terephthalate). *Journal of Applied Polymer Science*, 81, 3064–3068.
- European parliament and council directive 94/62/EC on packaging and packaging waste. , Pub. L. No. 94/62/EC (1994). Official Journal of the European Union.
- Ezquerro, O., Pons, B., & Tena, M. T. (2003). Direct quantitation of volatile organic compounds in packaging materials by headspace solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography. A*, 985(1-2), 247–57.
- Ezquerro, Ó., Pons, B., & Tena, M. T. (2003). Multiple headspace solid-phase microextraction for the quantitative determination of volatile organic compounds in multilayer packagings. *Journal of Chromatography A*, 999(1-2), 155–164. doi:10.1016/S0021-9673(02)01524-8
- Fabris, S., Freire, M., Wagner, R., & Reyes, F. G. (2010). A method to determine volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packages by HDC-GC-FID and its application to post-consumer materials. *Food Science and Technology (Campinas)*, 30(4), 1046–1055.
- Fankhauser-Noti, A., & Grob, K. (2006). Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: Amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation. *Trends in Food Science & Technology*, 17(3), 105–112. doi:10.1016/j.tifs.2005.10.013
- Félix, J. S., Alfaro, P., & Nerín, C. (2011). Pros and cons of analytical methods to quantify surrogate contaminants from the challenge test in recycled polyethylene terephthalate. *Analytica Chimica Acta*, 687(1), 67–74. doi:10.1016/j.aca.2010.12.013
- Félix, J. S., Isella, F., Bosetti, O., & Nerín, C. (2012). Analytical tools for identification of non-intentionally added substances (NIAS) coming from polyurethane adhesives in multilayer packaging materials and their migration into food simulants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 403(10), 2869–82. doi:10.1007/s00216-012-5965-z
- Ferreira, S. L. C., Bruns, R. E., da Silva, E. G. P., Dos Santos, W. N. L., Quintella, C. M., David, J. M., ... Neto, B. B. (2007). Statistical designs and response surface techniques for the optimization of chromatographic systems. *Journal of Chromatography. A*, 1158(1-2), 2–14. doi:10.1016/j.chroma.2007.03.051
- Fierens, T., Servaes, K., Van Holderbeke, M., Geerts, L., De Henauw, S., Sioen, I., & Vanermen, G. (2012). Analysis of phthalates in food products and packaging materials

- sold on the Belgian market. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 50(7), 2575–83. doi:10.1016/j.fct.2012.04.029
- Flamini, G., Cioni, P., & Morelli, I. (2003). Volatiles from leaves, fruits, and virgin oil from *Olea europaea* Cv. Olivastra Seggianese from Italy. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 1382–1386.
- Földes, E., Maloschik, E., Kriston, I., Staniek, P., & Pukánszky, B. (2006). Efficiency and mechanism of phosphorous antioxidants in Phillips type polyethylene. *Polymer Degradation and Stability*, 91(3), 479–487. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.03.024
- Frankel, E. N. (2010). Chemistry of extra virgin olive oil: adulteration, oxidative stability, and antioxidants. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(10), 5991–6006. doi:10.1021/jf1007677
- Franz, R., & Welle, F. (2008). Investigation of non-intentionally added substances (NIAS) in PET bottles and closures. In *4th international Symposium on Food Packaging, 19-21 November 2008, Prague*.
- Fuhrer, T., Heer, D., Begemann, B., & Zamboni, N. (2011). High-throughput, accurate mass metabolome profiling of cellular extracts by flow injection-time-of-flight mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83(18), 7074–80. doi:10.1021/ac201267k
- Fuzesséry, S. (1996). Polyéthylènes basse densité PE bd. *Techniques de L'ingénieur, A 3 310*.
- Fuzesséry, S. (1997). Polyéthylènetéréphtalates (PET) pour films et feuilles. *Techniques de L'ingénieur, A 3 375, 1–7*.
- Gallart-Ayala, H., Moyano, E., & Galceran, M. T. (2010). Multiple-stage mass spectrometry analysis of bisphenol A diglycidyl ether, bisphenol F diglycidyl ether and their derivatives. *Rapid Communications in Mass Spectrometry: RCM*, 24(23), 3469–77. doi:10.1002/rcm.4801
- Gallart-Ayala, H., Moyano, E., & Galceran, M. T. (2011). Fast liquid chromatography-tandem mass spectrometry for the analysis of bisphenol A-diglycidyl ether, bisphenol F-diglycidyl ether and their derivatives in canned food and beverages. *Journal of Chromatography. A*, 1218(12), 1603–10. doi:10.1016/j.chroma.2011.01.026
- Gallart-Ayala, H., Núñez, O., & Lucci, P. (2013). Recent advances in LC-MS analysis of food-packaging contaminants. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 42, 99–124. doi:10.1016/j.trac.2012.09.017
- García, R. S., Silva, a. S., Cooper, I., Franz, R., & Losada, P. P. (2006). Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials. *Trends in Food Science & Technology*, 17(7), 354–366. doi:10.1016/j.tifs.2006.01.005
- Garrido-López, A., & Tena, M. T. (2005). Experimental design approach for the optimisation of pressurised fluid extraction of additives from polyethylene films. *Journal of Chromatography. A*, 1099(1-2), 75–83. doi:10.1016/j.chroma.2005.09.005

- George, S., & Thomas, S. (2001). Transport phenomena through polymeric systems. *Progress in Polymer Science*, 26, 985–1017.
- Geueke, B., Wagner, C. C., & Muncke, J. (2014). Food contact substances and chemicals of concern: a comparison of inventories. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, (July), 1–13. doi:10.1080/19440049.2014.931600
- Gilbert-López, B., Robles-Molina, J., García-Reyes, J. F., & Molina-Díaz, A. (2010). Rapid determination of BTEXS in olives and olive oil by headspace-gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC-MS). *Talanta*, 83(2), 391–9. doi:10.1016/j.talanta.2010.09.052
- Gillet, G., Vitrac, O., & Desobry, S. (2011). A fast method to assess the composition of a polyolefin: An application to compliance testing of food contact materials. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(3), 1492–1515. doi:10.1002/app.32950
- Girois, S. (2013). Stabilisation des plastiques Principes généraux. *Techniques de L'ingénieur*, AM 3 232, 1–14.
- Gnanasekharan, V., & Floros, J. D. (1997). Migration and sorption phenomena in packaged foods. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 37(6), 519–59. doi:10.1080/10408399709527788
- González, N., & Fernández-Berridi, M. J. (2006). Application of Fourier transform infrared spectroscopy in the study of interactions between PVC and plasticizers: PVC/plasticizer compatibility versus chemical structure of plasticizer. *Journal of Applied Polymer Science*, 101(3), 1731–1737. doi:10.1002/app.23381
- González, N., & Fernández-Berridi, M. J. (2008). Fourier transform infrared spectroscopy in the study of the interaction between PVC and plasticizers: PVC/plasticizer compatibility. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(2), 1294–1300. doi:10.1002/app.26651
- González-Domínguez, R., García-Barrera, T., & Gómez-Ariza, J. L. (2015). Application of a novel metabolomic approach based on atmospheric pressure photoionization mass spectrometry using flow injection analysis for the study of Alzheimer's disease. *Talanta*, 131, 480–9. doi:10.1016/j.talanta.2014.07.075
- Gooch, J. W. (2002). Plastics Materials. In A. R. Katritzky & G. J. Sabongi (Eds.), *Analysis and deformation of polymeric materials: Paints, Plastics, Adhesives and Inks* (pp. 153–171). Kluwer academic publishers, New York.
- Gratia, A. (2014). *Évaluation de la sécurité sanitaire et de la biodégradabilité des emballages biosourcés biodégradables*. Ph.D thesis. Institut des sciences et industries du vivant et de l'environnement (AgroParisTech), Paris, France, 341p.
- Green, S., Bai, S., Cheatham, M., Cong, R., & Yau, W. (2010). Determination of antioxidants in polyolefins using total dissolution methodology followed by RPLC. *Journal of Separation Science*, 33(22), 3455–62. doi:10.1002/jssc.201000491

- Grob, K., Camus, P., Gontard, N., Hoellinger, H., Joly, C., Macherey, A. C., ... Ribera, D. (2010). Need for a better safety evaluation of food contact materials produced from resins. *Food Control*, 21(5), 763–769. doi:10.1016/j.foodcont.2009.11.006
- Grob, K., & Marmioli, G. (2009). Assurance of compliance within the production chain of food contact materials by good manufacturing practice and documentation – Part 3: Lids for glass jars as an example. *Food Control*, 20(5), 491–500. doi:10.1016/j.foodcont.2008.07.020
- Grob, K., Stocker, J., & Colwell, R. (2009a). Assurance of compliance within the production chain of food contact materials by good manufacturing practice and documentation – Part 1: Legal background in Europe and compliance challenges. *Food Control*, 20(5), 476–482. doi:10.1016/j.foodcont.2008.07.021
- Grob, K., Stocker, J., & Colwell, R. (2009b). Assurance of compliance within the production chain of food contact materials by good manufacturing practice and documentation – Part 2: Implementation by the compliance box; call for guidelines. *Food Control*, 20(5), 483–490. doi:10.1016/j.foodcont.2008.07.018
- Gryn'ova, G., Ingold, K., & Coote, M. (2012). New insights into the mechanism of amine/nitroxide cycling during the hindered amine light stabilizer inhibited oxidative degradation of polymers. *Journal of the American Chemical Society*, 134, 12979–12988. doi:dx.doi.org/10.1021/ja3006379
- Guillén, M. D., & Cabo, N. (2002). Fourier transform infrared spectra data versus peroxide and anisidine values to determine oxidative stability of edible oils. *Food Chemistry*, 77(4), 503–510. doi:10.1016/S0308-8146(01)00371-5
- Guillén, M. D., Goicoechea, E., Palencia, G., & Cosmes, N. (2008). Evidence of the formation of light polycyclic aromatic hydrocarbons during the oxidation of edible oils in closed containers at room temperature. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56(6), 2028–33. doi:10.1021/jf072974h
- Guimet, F., Ferré, J., Boqué, R., Vidal, M., & Garcia, J. (2005). Excitation-emission fluorescence spectroscopy combined with three-way methods of analysis as a complementary technique for olive oil characterization. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 9319–9328. doi:10.1021/jf0605648
- Gupta, V. B., & Bashir, Z. (2005). Chapter 7. PET Fibers, Films, and Bottles: Sections 5-7. In *Handbook of thermoplastic polyesters: Homopolymers, Copolymers, Blends, and Composites* (pp. 362–388). doi:10.1002/3527601961.ch7b
- Gurdeniz, G., & Ozen, B. (2009). Detection of adulteration of extra-virgin olive oil by chemometric analysis of mid-infrared spectral data. *Food Chemistry*, 116(2), 519–525. doi:10.1016/j.foodchem.2009.02.068
- Haddada, F. M., Manai, H., Daoud, D., Fernandez, X., Lizzani-Cuvelier, L., & Zarrouk, M. (2007). Profiles of volatile compounds from some monovarietal Tunisian virgin olive oils. Comparison with French PDO. *Food Chemistry*, 103(2), 467–476. doi:10.1016/j.foodchem.2006.08.023

- Hämäläinen, T. I., Sundberg, S., Hase, T., & Hopia, A. (2002). Stereochemistry of the Hydroperoxides Formed During Autoxidation of CLA Methyl Ester in the Presence of α -Tocopherol. *Lipids*, 37(6), 533–540.
- Haunschmidt, M., Klampfl, C.W., Buchberger, W., & Hertsens, R. (2010). Rapid identification of stabilisers in polypropylene using time-of-flight mass spectrometry and DART as ion source. *The Analyst*, 135(1), 80–5. doi:10.1039/b911040b
- Hayen, H., Deschamps, A.A., Grijpma, D. W., Feijen, J., & Karst, U. (2004). Liquid chromatographic–mass spectrometric studies on the in vitro degradation of a poly(ether ester) block copolymer. *Journal of Chromatography A*, 1029(1-2), 29–36. doi:10.1016/j.chroma.2003.12.056
- Hearn, G. L., & Ballard, J. R. (2005). The use of electrostatic techniques for the identification and sorting of waste packaging materials. *Resources, Conservation and Recycling*, 44(1), 91–98. doi:10.1016/j.resconrec.2004.08.001
- Heimrich, M., Bönsch, M., Nickl, H., & Simat, T. J. (2012). Cyclic oligomers in polyamide for food contact material: quantification by HPLC-CLND and single-substance calibration. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 29(5), 846–60. doi:10.1080/19440049.2011.649496
- Himmelsbach, M., Buchberger, W., & Reingruber, E. (2009). Determination of polymer additives by liquid chromatography coupled with mass spectrometry. A comparison of atmospheric pressure photoionization (APPI), atmospheric pressure chemical ionization (APCI), and electrospray ionization (ESI). *Polymer Degradation and Stability*, 94(8), 1213–1219. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.04.021
- Hu, B., Serranti, S., Fraunholz, N., Di Maio, F., & Bonifazi, G. (2013). Recycling-oriented characterization of polyolefin packaging waste. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 33(3), 574–84. doi:10.1016/j.wasman.2012.11.018
- Hu, Y., Rogunova, M., Topolkaraev, V., Hiltner, A., & Baer, E. (2003). Aging of poly(lactide)/poly(ethylene glycol) blends. Part 1. Poly(lactide) with low stereoregularity. *Polymer*, 44(19), 5701–5710. doi:10.1016/S0032-3861(03)00614-1
- Hyon, S., Jamshidi, K., & Ikada, Y. (1998). Effects of Residual Monomer on the Degradation of DL -Lactide Polymer. *Polymer International*, 46, 196–202.
- Hyvärinen, A., & Oja, E. (2000). Independent component analysis: algorithms and applications. *Neural Networks : The Official Journal of the International Neural Network Society*, 13(4-5), 411–30.
- Hyvärinen, A., & Oja, E. (1997). A fast fixed-point algorithm for independent component analysis. *Neural Computation*, 9, 1483–1492.
- ILSI. (2000). *Packaging materials: 1. Polyethylene terephthalate (PET) for food packaging applications* (p. 20). International life sciences institute (ILSI), Belgium.

- Isella, F., Canellas, E., Bosetti, O., & Nerin, C. (2013). Migration of non intentionally added substances from adhesives by UPLC-Q-TOF/MS and the role of EVOH to avoid migration in multilayer packaging materials. *Journal of Mass Spectrometry : JMS*, 48(4), 430–7. doi:10.1002/jms.3165
- Jiménez, A., Beltrán, G., & Aguilera, M. . (2004). Application of solid-phase microextraction to the analysis of volatile compounds in virgin olive oils. *Journal of Chromatography A*, 1028(2), 321–324. doi:10.1016/j.chroma.2003.11.096
- Johansson, F., & Leufvén, A. (1994). Influence of sorbed vegetable oil and relative humidity on the oxygen transmission rate through various polymer packaging films. *Packaging Technology and Science*, 7(6), 275–281. doi:10.1002/pts.2770070604
- John, R.P., GS, A., Nampoothiri, K.M., & Pandey, A. (2009). Direct lactic acid fermentation: focus on simultaneous saccharification and lactic acid production. *Biotechnology Advances*, 27(2), 145–52. doi:10.1016/j.biotechadv.2008.10.004
- Jouan-Rimbaud Bouveresse, D., Moya-González, a., Ammari, F., & Rutledge, D. N. (2012). Two novel methods for the determination of the number of components in independent components analysis models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 112, 24–32. doi:10.1016/j.chemolab.2011.12.005
- Jouan-Rimbaud Bouveresse, D., Pinto, R. C., Schmidtke, L. M., Locquet, N., & Rutledge, D. N. (2011). Identification of significant factors by an extension of ANOVA–PCA based on multi-block analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 106(2), 173–182. doi:10.1016/j.chemolab.2010.05.005
- Jung, T., Simat, T., & Altkofer, W. (2010). Mass transfer ways of ultraviolet printing ink ingredients into foodstuffs. *Food Additives and Contaminants*, 27(7), 1040–1049.
- Kalua, C. M., Allen, M. S., Bedgood, D. R., Bishop, a. G., Prenzler, P. D., & Robards, K. (2007). Olive oil volatile compounds, flavour development and quality: A critical review. *Food Chemistry*, 100(1), 273–286. doi:10.1016/j.foodchem.2005.09.059
- Kanavouras, A., & Coutelieris, F. (2006). Shelf-life predictions for packaged olive oil based on simulations. *Food Chemistry*, 96(1), 48–55. doi:10.1016/j.foodchem.2005.01.055
- Kanavouras, A., Hernandez-Munoz, P., & Coutelieris, F. a. (2006). Packaging of Olive Oil: Quality Issues and Shelf Life Predictions. *Food Reviews International*, 22(4), 381–404. doi:10.1080/87559120600865149
- Kandyliis, P., Vekiari, A.S., Kanellaki, M., Grati Kamoun, N., Msallem, M., & Kourkoutas, Y. (2011). Comparative study of extra virgin olive oil flavor profile of Koroneiki variety (*Olea europaea* var. *Microcarpa alba*) cultivated in Greece and Tunisia during one period of harvesting. *LWT - Food Science and Technology*, 44(5), 1333–1341. doi:10.1016/j.lwt.2010.12.021
- Karoui, R., Downey, G., & Blecker, C. (2010). Mid-infrared spectroscopy coupled with chemometrics: a tool for the analysis of intact food systems and the exploration of their

- molecular structure-quality relationships - a review. *Chemical Reviews*, 110(10), 6144–68. doi:10.1021/cr100090k
- Kesaboina, S. R., Lofgren, E. A., & Jabarin, S. A. (2012). Kinetics and Chemical Reactions of Acetaldehyde Stripping and 2-Methyl-1,3-dioxolane Generation in Poly (ethylene terephthalate), 1–13. doi:10.1002/pen
- Kim, D.-J., & Lee, K.-T. (2012). Determination of monomers and oligomers in polyethylene terephthalate trays and bottles for food use by using high performance liquid chromatography-electrospray ionization-mass spectrometry. *Polymer Testing*, 31(3), 490–499. doi:10.1016/j.polymertesting.2012.02.001
- Kiritsakis, A. K. (1998). Flavor components of olive oil—A review. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 75(6), 673–681. doi:10.1007/s11746-998-0205-6
- Kiritsakis, A., Kanavouras, A., & Kiritsakis, K. (2002). Chemical analysis, quality control and packaging issues of olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 628–638.
- Klampfl, C. W. (2013). Mass spectrometry as a useful tool for the analysis of stabilizers in polymer materials. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 50, 53–64. doi:10.1016/j.trac.2013.04.012
- Koster, S., Rennen, M., Leeman, W., Houben, G., Muilwijk, B., van Acker, F., & Krul, L. (2014). A novel safety assessment strategy for non-intentionally added substances (NIAS) in carton food contact materials. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 31(3), 422–43. doi:10.1080/19440049.2013.866718
- Kozłowski, A. (2011). Alimentarité des matériaux: Réglementation. *Techniques de L'ingénieur*, M4490.
- Kucuk, M., & Caner, C. (2005). Effect of Packaging Materials and Storage Conditions on Sunflower Oil Quality. *Journal of Food Lipids*, 12(3), 222–231. doi:10.1111/j.1745-4522.2005.00019.x
- La Mantia, F. P., Botta, L., Morreale, M., & Scaffaro, R. (2011). Effect of small amounts of poly(lactic acid) on the recycling of poly(ethylene terephthalate) bottles. *Polymer Degradation and Stability*, 97(1), 21–24. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2011.10.017
- Lalane, A. (2010). *Étude de l'acide polylactique dans le cadre de la sécurité alimentaire*. Engineer thesis. Conservatoire national des arts et métiers, Paris, France, 135p.
- Lau, O. W., & Wong, S. K. (2000). Contamination in food from packaging material. *Journal of Chromatography. A*, 882(1-2), 255–70.
- Lebossé, R., Ducruet, V., & Feigenbaum, A. (1997). Interactions between Reactive Aroma Compounds from Model Citrus Juice with Polypropylene Packaging Film. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(8), 2836–2842. doi:10.1021/jf960957e

- Lerma-García, M. J., Simó-Alfonso, E. F., Méndez, A., Lliberia, J. L., & Herrero-Martínez, J. M. (2011). Classification of extra virgin olive oils according to their genetic variety using linear discriminant analysis of sterol profiles established by ultra-performance liquid chromatography with mass spectrometry detection. *Food Research International*, 44(1), 103–108. doi:10.1016/j.foodres.2010.11.004
- Lezervant, J. (2007). *Activation des phénomènes de migration dans les emballages: application à la sécurité alimentaire des aliments emballés*. Ph.D thesis. Université de Reims Champagne-Ardenne, France, 278p.
- Li, H., & Huneault, M. (2007). Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). *Polymer*, 48(23), 6855–6866. doi:10.1016/j.polymer.2007.09.020
- Li, X., Hansen, J., Zhao, X., Lu, X., Weigert, C., Häring, H.-U., ... Xu, G. (2012). Independent component analysis in non-hypothesis driven metabolomics: improvement of pattern discovery and simplification of biological data interpretation demonstrated with plasma samples of exercising humans. *Journal of Chromatography. B, Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences*, 910, 156–62. doi:10.1016/j.jchromb.2012.06.030
- Lim, L.T., Auras, R., & Rubino, M. (2008). Processing technologies for poly(lactic acid). *Progress in Polymer Science*, 33(8), 820–852. doi:10.1016/j.progpolymsci.2008.05.004
- Liu, C., Li, K., Li, H., Zhang, S., & Zhang, Y. (2014). The effect of zirconium incorporation on the thermal stability and carbonized product of phenol–formaldehyde resin. *Polymer Degradation and Stability*, 102, 180–185. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2014.01.013
- López-Cervantes, J., & Paseiro-Losada, P. (2003). Determination of bisphenol A in, and its migration from, PVC stretch film used for food packaging. *Food Additives and Contaminants*, 20(6), 596–606. doi:10.1080/0265203031000109495
- Luijsterburg, B., & Goossens, H. (2014). Assessment of plastic packaging waste: Material origin, methods, properties. *Resources, Conservation and Recycling*, 85, 88–97. doi:10.1016/j.resconrec.2013.10.010
- Luna, A. S., da Silva, A. P., Ferré, J., & Boqué, R. (2013). Classification of edible oils and modeling of their physico-chemical properties by chemometric methods using mid-IR spectroscopy. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 100, 109–14. doi:10.1016/j.saa.2012.06.034
- Lundbäck, M., Strandberg, C., Albertsson, A.-C., Hedenqvist, M. S., & Gedde, U. W. (2006). Loss of stability by migration and chemical reaction of Santonox® R in branched polyethylene under anaerobic and aerobic conditions. *Polymer Degradation and Stability*, 91(5), 1071–1078. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2005.07.010
- Madhavan Nampoothiri, K., Nair, N. R., & John, R. P. (2010). An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. *Bioresource Technology*, 101(22), 8493–501. doi:10.1016/j.biortech.2010.05.092

- Maggio, R. M., Valli, E., Bendini, A., Gómez-Caravaca, A. M., Toschi, T. G., & Cerretani, L. (2011). A spectroscopic and chemometric study of virgin olive oils subjected to thermal stress. *Food Chemistry*, *127*(1), 216–221. doi:10.1016/j.foodchem.2010.12.018
- Mancebo-Campos, V., Fregapane, G., & Desamparados Salvador, M. (2008). Kinetic study for the development of an accelerated oxidative stability test to estimate virgin olive oil potential shelf life. *European Journal of Lipid Science and Technology*, *110*(10), 969–976. doi:10.1002/ejlt.200800022
- Marcato, B., & Vianello, M. (2000). Microwave-assisted extraction by fast sample preparation for the systematic analysis of additives in polyolefins by high-performance liquid chromatography. *Journal of Chromatography. A*, *869*(1-2), 285–300.
- Maris, E., Aoussat, A., Naffrechoux, E., & Froelich, D. (2012). Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve product recyclability. *Minerals Engineering*, *29*, 77–88. doi:10.1016/j.mineng.2011.09.016
- Marsh, K., & Bugusu, B. (2007). Food packaging--roles, materials, and environmental issues. *Journal of Food Science*, *72*(3), R39–55. doi:10.1111/j.1750-3841.2007.00301.x
- Martienssen, W., & Warlimont, H. (Eds.). (2005). Part 3.3: Polymers. In *Springer Handbook of condensed Matter and Materials Data* (pp. 477–522). Springer.
- Martino, V. P., Jiménez, A., & Ruseckaite, R. A. (2009). Processing and characterization of poly(lactic acid) films plasticized with commercial adipates. *Journal of Applied Polymer Science*, *112*(4), 2010–2018. doi:10.1002/app.29784
- Materials and articles in contact with foodstuffs-Plastics-Part 2: test methods for overall migration into olive oil by total immersion. XP ENV 1186-2. , Pub. L. No. NF EN 1186-2 (1995).
- Mauricio-Iglesias, M., Guillard, V., Gontard, N., & Peyron, S. (2009). Application of FTIR and Raman microspectroscopy to the study of food/packaging interactions. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, *26*(11), 1515–23. doi:10.1080/02652030903148306
- Mazerolles, G., Hanafi, M., Dufour, E., Bertrand, D., & Qannari, E. M. (2006). Common components and specific weights analysis: A chemometric method for dealing with complexity of food products. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, *81*(1), 41–49. doi:10.1016/j.chemolab.2005.09.004
- McCombie, G., Harling-Vollmer, A., Morandini, M., Schmäschke, G., Pechstein, S., Altkofer, W., ... Grob, K. (2012). Migration of plasticizers from the gaskets of lids into oily food in glass jars: a European enforcement campaign. *European Food Research and Technology*, *235*(1), 129–137. doi:10.1007/s00217-012-1739-2
- Méndez, A. I., & Falqué, E. (2007). Effect of storage time and container type on the quality of extra-virgin olive oil. *Food Control*, *18*(5), 521–529. doi:10.1016/j.foodcont.2005.12.012

- Métois, P., Scholler, D., Bouquant, J., & Feigenbaum, a. (1998). Alternative test methods to control the compliance of polyolefin food packaging materials with the European Union regulation: the case of aromatic antioxidants and of bis(ethanolamine) antistatics based on ¹H-NMR and UV-visible spectrophotometry. *Food Additives and Contaminants*, *15*(1), 100–111. doi:10.1080/02652039809374604
- Miquel Becker, E., Christensen, J., Frederiksen, C. S., & Haugaard, V. K. (2003). Front-face fluorescence spectroscopy and chemometrics in analysis of yogurt: rapid analysis of riboflavin. *Journal of Dairy Science*, *86*(8), 2508–15. doi:10.3168/jds.S0022-0302(03)73845-4
- Molander, P., Haugland, K., Hegna, D. R., Ommundsen, E., Lundanes, E., & Greibrokk, T. (1999). Determination of low levels of an antioxidant in polyolefins by large-volume injection temperature-programmed packed capillary liquid chromatography. *Journal of Chromatography. A*, *864*(1), 103–9.
- Möller, K., Gevert, T., & Holmström, A. (2001). Examination of a low density polyethylene (LDPE) film after 15 years of service as an air and water vapour barrier. *Polymer Degradation and Stability*, *73*, 69–74.
- Monteiro, M., Nerín, C., & Reyes, F. G. R. (1999). Migration of Tinuvin P, a UV stabilizer, from PET bottles into fatty-food simulants. *Packaging Technology and Science*, *12*(5), 241–248. doi:10.1002/(SICI)1099-1522(199909/10)12:5<241::AID-PTS478>3.0.CO;2-V
- Morales, M. T., Rios, J. J., & Aparicio, R. (1997). Changes in the Volatile Composition of Virgin Olive Oil during Oxidation: Flavors and Off-Flavors. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *45*(7), 2666–2673. doi:10.1021/jf960585+
- Moskala, E., Varnell, D., & Coleman, M. (1985). Concerning the miscibility of poly (vinyl phenol) blends-FTi.r. study. *Polymer*, *26*, 228–234.
- Mottier, P., Frank, N., Dubois, M., Tarres, A., Bessaire, T., Romero, R., & Delatour, T. (2014). LC-MS/MS analytical procedure to quantify tris(nonylphenyl)phosphite, as a source of the endocrine disruptors 4-nonylphenols, in food packaging materials. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, *31*(5), 962–72. doi:10.1080/19440049.2014.896481
- Murariu, M., Da Silva Ferreira, A., Alexandre, M., & Dubois, P. (2008). Polylactide (PLA) designed with desired end-use properties: 1. PLA compositions with low molecular weight ester-like plasticizers and related performances. *Polymers for Advanced Technologies*, *19*(6), 636–646. doi:10.1002/pat.1131
- Murphy, B., Kirwan, P., & McLoughlin, P. (2003). Investigation into polymer-diffusant interactions using ATR-FTIR spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, *33*(1-2), 75–82. doi:10.1016/S0924-2031(03)00091-2
- Nagy, K., Bongiorno, D., Avellone, G., Agozzino, P., Ceraulo, L., & Vékey, K. (2005). High performance liquid chromatography–mass spectrometry based chemometric

- characterization of olive oils. *Journal of Chromatography A*, 1078(1-2), 90–97. doi:10.1016/j.chroma.2005.05.008
- Nanni, N., Fiselier, K., Grob, K., Di Pasquale, M., Fabrizi, L., Aureli, P., & Coni, E. (2011). Contamination of vegetable oils marketed in Italy by phthalic acid esters. *Food Control*, 22(2), 209–214. doi:10.1016/j.foodcont.2010.05.022
- Nelson, C. P., Patton, G. W., Arvidson, K., Lee, H., & Twaroski, M. L. (2011). Assessing the toxicity of polymeric food-contact substances. *Food and Chemical Toxicology: An International Journal Published for the British Industrial Biological Research Association*, 49(9), 1877–97. doi:10.1016/j.fct.2011.06.054
- Nerin, C., Albiñana, J., Philo, M. R., Castle, L., Raffael, B., & Simoneau, C. (2003). Evaluation of some screening methods for the analysis of contaminants in recycled polyethylene terephthalate flakes. *Food Additives and Contaminants*, 20(7), 668–77. doi:10.1080/0265203031000109503
- Nerin, C., Alfaro, P., Aznar, M., & Domeño, C. (2013). The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: A review. *Analytica Chimica Acta*, 775, 14–24. doi:10.1016/j.aca.2013.02.028
- Nerín, C., Fernández, C., Domeño, C., & Salafranca, J. (2003). Determination of potential migrants in polycarbonate containers used for microwave ovens by high-performance liquid chromatography with ultraviolet and fluorescence detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(19), 5647–53. doi:10.1021/jf034330p
- Nowińska, K., & Kaleta, W. (2000). Synthesis of Bisphenol-A over heteropoly compounds encapsulated into mesoporous molecular sieves. *Applied Catalysis A: General*, 203, 91–100.
- Özlem, K. E. (2008). Acetaldehyde migration from polyethylene terephthalate bottles into carbonated beverages in Türkiye. *International Journal of Food Science & Technology*, 43(2), 333–338. doi:10.1111/j.1365-2621.2006.01443.x
- Paine, M. R. L., Barker, P. J., & Blanksby, S. J. (2014). Characterising in situ activation and degradation of hindered amine light stabilisers using liquid extraction surface analysis-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 808, 190–8. doi:10.1016/j.aca.2013.09.039
- Pandey, S. K., & Kim, K.-H. (2011). An evaluation of volatile compounds released from containers commonly used in circulation of sports beverages. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 74(3), 527–32. doi:10.1016/j.ecoenv.2010.08.034
- Panseri, S., Chiesa, L. M., Zecconi, A., Soncini, G., & De Noni, I. (2014). Determination of volatile organic compounds (VOCs) from wrapping films and wrapped PDO Italian cheeses by using HS-SPME and GC/MS. *Molecules (Basel, Switzerland)*, 19(7), 8707–24. doi:10.3390/molecules19078707
- Papanastasiou, M., McMahon, A. W., Allen, N. S., Johnson, B. W., Keck-Antoine, K., Santos, L., & Neumann, M. G. (2008). Atmospheric pressure photoionization mass spectrometry as a tool for the investigation of the hydrolysis reaction mechanisms of

- phosphite antioxidants. *International Journal of Mass Spectrometry*, 275(1-3), 45–54. doi:10.1016/j.ijms.2008.05.012
- Papoti, V. T., & Tsimidou, M. Z. (2009). Looking through the qualities of a fluorimetric assay for the total phenol content estimation in virgin olive oil, olive fruit or leaf polar extract. *Food Chemistry*, 112(1), 246–252. doi:10.1016/j.foodchem.2008.05.081
- Patel, D. (2011). Matrix effect in a view of LC-MS/MS: an overview. *International Journal of Pharmacy and Biological Sciences*, 2(1), 559–564.
- Peña, F., Cárdenas, S., Gallego, M., & Valcárcel, M. (2004). Combining headspace gas chromatography with mass spectrometry detection for confirmation of hydrocarbon residues in virgin olive oil following automatic screening. *Journal of Chromatography A*, 1052(1-2), 137–143. doi:10.1016/j.chroma.2004.08.020
- Peña, F., Cárdenas, S., Gallego, M., & Valcárcel, M. (2004). Direct screening of olive oil samples for residual benzene hydrocarbon compounds by headspace-mass spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 526(1), 77–82. doi:10.1016/j.aca.2004.07.073
- Pennarun, P., Dole, P., & Feigenbaum, A. (2004). Functional barriers in PET recycled bottles. Part I. Determination of diffusion coefficients in bioriented PET with and without contact with food simulants. *Journal of Applied Polymer Science*, 92, 2845–2858.
- Pennarun, P.Y. (2001). *Migration à partir de bouteilles en PET recyclé. Élaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles*. PhD. thesis. Université de Reims Champagne-Ardenne, France, 291p.
- Penu, C. (2011). Polyéthylène haute densité PE-HD. *Techniques de L'ingénieur*, AM 3 315, 1–12.
- Petersen, J. H., & Jensen, L. K. (2010). Phthalates and food-contact materials: enforcing the 2008 European Union plastics legislation. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 27(11), 1608–16. doi:10.1080/19440049.2010.501825
- Pezo, D., Fedeli, M., Bosetti, O., & Nerín, C. (2012). Aromatic amines from polyurethane adhesives in food packaging: the challenge of identification and pattern recognition using Quadrupole-Time of Flight-Mass SpectrometryE. *Analytica Chimica Acta*, 756, 49–59. doi:10.1016/j.aca.2012.10.031
- Picó, Y., Blasco, C., & Font, G. (2004). Environmental and food applications of LC–tandem mass spectrometry in pesticide-residue analysis: An overview. *Mass Spectrometry Reviews*, 23, 45–85.
- Pinto, R. (2009). *Développement de nouvelles méthodes chimométriques d'analyse: application à la caractérisation spectroscopique de la qualité des aliments*. Ph.D thesis. Institut des Sciences et Industries du Vivant et de l'Environnement (AgroParisTech), Paris, France, 216p.

- Pizarro, C., Rodríguez-Tecedor, S., Pérez-del-Notario, N., & González-Sáiz, J. M. (2011). Recognition of volatile compounds as markers in geographical discrimination of Spanish extra virgin olive oils by chemometric analysis of non-specific chromatography volatile profiles. *Journal of Chromatography A*, 1218(3), 518–23. doi:10.1016/j.chroma.2010.11.045
- PlasticsEurope. (2013). Plastics – the Facts 2013. An analysis of European latest plastics production, demand and waste data. Retrieved from <http://plasticseurope.org>
- Pocas, M. de F., & Hogg, T. (2007). Exposure assessment of chemicals from packaging materials in foods: a review. *Trends in Food Science & Technology*, 18(4), 219–230.
- Poinot, P., Grua-Priol, J., Arvisenet, G., Rannou, C., Semenou, M., Bail, A. Le, & Prost, C. (2007). Optimisation of HS-SPME to study representativeness of partially baked bread odorant extracts. *Food Research International*, 40(9), 1170–1184. doi:10.1016/j.foodres.2007.06.011
- Polo, M., Llompart, M., Garcia-Jares, C., & Cela, R. (2005). Multivariate optimization of a solid-phase microextraction method for the analysis of phthalate esters in environmental waters. *Journal of Chromatography A*, 1072(1), 63–72. doi:10.1016/j.chroma.2004.12.040
- Pongstabodee, S., Kunachitpimol, N., & Damronglerd, S. (2008). Combination of three-stage sink-float method and selective flotation technique for separation of mixed post-consumer plastic waste. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 28(3), 475–83. doi:10.1016/j.wasman.2007.03.005
- Pouech, C., Lafay, F., Wiest, L., Baudot, R., Léonard, D., & Cren-Olivé, C. (2014). Monitoring the extraction of additives and additive degradation products from polymer packaging into solutions by multi-residue method including solid phase extraction and ultra-high performance liquid chromatography-tandem mass spectrometry analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 406(5), 1493–507. doi:10.1007/s00216-013-7551-4
- Price, P., Zaleski, R., Hollnagel, H., Ketelslegers, H., & Han, X. (2014). Assessing the safety of co-exposure to food packaging migrants in food and water using the maximum cumulative ratio and an established decision tree. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 31(3), 414–21. doi:10.1080/19440049.2013.865145
- Pristouri, G., Badeka, A., & Kontominas, M. G. (2010). Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil. *Food Control*, 21(4), 412–418. doi:10.1016/j.foodcont.2009.06.019
- Quinto-Fernández, E. J., Pérez-Lamela, C., & Simal-Gándara, J. (2003). Analytical methods for food-contact materials additives in olive oil simulant at sub-mg kg⁻¹ level. *Food Additives and Contaminants*, 20(7), 678–83. doi:10.1080/0265203031000114219

- Règlement (CE) No 1935/2004 du parlement européen et du conseil du 27 octobre 2004 concernant les matériaux et objets destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires et abrogeant les directives 80/590/CEE et 89/109/CEE. , Pub. L. No. 1935/2004 (2004). Official Journal of the European Union.
- Reingruber, E., & Buchberger, W. (2010). Analysis of polyolefin stabilizers and their degradation products. *Journal of Separation Science*, 33(22), 3463–75. doi:10.1002/jssc.201000493
- Reingruber, E., Himmelsbach, M., Sauer, C., & Buchberger, W. (2010). Identification of degradation products of antioxidants in polyolefins by liquid chromatography combined with atmospheric pressure photoionisation mass spectrometry. *Polymer Degradation and Stability*, 95(5), 740–745. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2010.02.015
- Ricca, M., Foderà, V., Vetri, V., Buscarino, G., Montalbano, M., & Leone, M. (2012). Oxidation processes in Sicilian olive oils investigated by a combination of optical and EPR spectroscopy. *Journal of Food Science*, 77(10), C1084–9. doi:10.1111/j.1750-3841.2012.02913.x
- Rios, J. J., Morales, A., & Márquez-Ruiz, G. (2010). Headspace solid-phase microextraction of oil matrices heated at high temperature and phthalate esters determination by gas chromatography multistage mass spectrometry. *Talanta*, 80(5), 2076–82. doi:10.1016/j.talanta.2009.11.008
- Riquet, A.M., Wolff, N., Laoubi, S., Vergnaud, J. M., & Feigenbaum, A. (1998). Food and packaging interactions: determination of the kinetic parameters of olive oil diffusion in polypropylene using concentration profiles. *Food Additives and Contaminants*, 15(6), 690–700. doi:10.1080/02652039809374699
- Roggo, Y., Chalus, P., Maurer, L., Lema-Martinez, C., Edmond, A., & Jent, N. (2007). A review of near infrared spectroscopy and chemometrics in pharmaceutical technologies. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 44(3), 683–700. doi:10.1016/j.jpba.2007.03.023
- Romão, W., Franco, M. F., Corilo, Y. E., Eberlin, M. N., Spinacé, M. A. S., & De Paoli, M.-A. (2009). Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and Stability*, 94(10), 1849–1859. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.017
- Rothenbacher, T., & Schwack, W. (2009). Nontargeted multicomponent analytical screening of plastic food contact materials using fast interpretation of deliverables via expert structure-activity relationship software. *Journal of AOAC International*, 92(3), 941–50.
- Rutledge, D.N., & Jouan-Rimbaud Bouveresse, D. (2013). Independent Components Analysis with the JADE algorithm. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 50, 22–32. doi:10.1016/j.trac.2013.03.013
- Safavi, S. M., Masoumi, H., Mirian, S. S., & Tabrizchi, M. (2010). Sorting of polypropylene resins by color in MSW using visible reflectance spectroscopy. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 30(11), 2216–22. doi:10.1016/j.wasman.2010.06.023

- Salazar, R., Domenek, S., Courgneau, C., & Ducruet, V. (2012). Plasticization of poly(lactide) by sorption of volatile organic compounds at low concentration. *Polymer Degradation and Stability*, 97(10), 1871–1880. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.047
- Salazar, R., Domenek, S., & Ducruet, V. (2014). Interactions of flavoured oil in-water emulsions with polylactide. *Food Chemistry*, 148, 138–46. doi:10.1016/j.foodchem.2013.10.018
- Samperi, F., Puglisi, C., Alicata, R., & Montaudo, G. (2004). Thermal degradation of poly(ethylene terephthalate) at the processing temperature. *Polymer Degradation and Stability*, 83(1), 3–10. doi:10.1016/S0141-3910(03)00166-6
- Sanches Silva, A., Cruz, J. M., Sendón Garcia, R., Franz, R., & Paseiro Losada, P. (2007). Kinetic migration studies from packaging films into meat products. *Meat Science*, 77(2), 238–45. doi:10.1016/j.meatsci.2007.03.009
- Scholler, D., Vergnaud, J. M., Bouquant, J., Vergallen, H., & Feigenbaum, A. (2003). Safety and quality of plastic food contact materials. Optimization of extraction time and extraction yield, based on arithmetic rules derived from mathematical description of diffusion. Application to control strategies. *Packaging Technology and Science*, 16(5), 209–220. doi:10.1002/pts.627
- Serranti, S., Gargiulo, A., & Bonifazi, G. (2011). Characterization of post-consumer polyolefin wastes by hyperspectral imaging for quality control in recycling processes. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 31(11), 2217–27. doi:10.1016/j.wasman.2011.06.007
- Sessi. (2008). L'industrie française de l'emballage en chiffres. Edition 2008. Retrieved from http://www.insee.fr/sessi/publications/dossiers_sect/pdf/emballage08.pdf
- Shen, H.-Y. (2005). Simultaneous screening and determination eight phthalates in plastic products for food use by sonication-assisted extraction/GC-MS methods. *Talanta*, 66(3), 734–9. doi:10.1016/j.talanta.2004.12.021
- Shin, E.-C., Craft, B. D., Pegg, R. B., Phillips, R. D., & Eitenmiller, R. R. (2010). Chemometric approach to fatty acid profiles in Runner-type peanut cultivars by principal component analysis (PCA). *Food Chemistry*, 119(3), 1262–1270. doi:10.1016/j.foodchem.2009.07.058
- Sikorska, E., Khmelinskii, I., & Sikorski, M. (2012). Analysis of Olive Oils by Fluorescence Spectroscopy: Methods and Applications, Olive Oil-Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions. Retrieved from : <http://www.intechopen.com/books/olive-oil-constituents-quality-health-properties-and-bioc>
- Silva, A. S., García, R. S., Cooper, I., Franz, R., & Losada, P. P. (2006). Compilation of analytical methods and guidelines for the determination of selected model migrants from plastic packaging. *Trends in Food Science & Technology*, 17(10), 535–546. doi:10.1016/j.tifs.2006.04.009

- Simoneau, C., Van den Eede, L., & Valzacchi, S. (2012). Identification and quantification of the migration of chemicals from plastic baby bottles used as substitutes for polycarbonate. *Food Additives & Contaminants. Part A, Chemistry, Analysis, Control, Exposure & Risk Assessment*, 29(3), 469–80. doi:10.1080/19440049.2011.644588
- Sinelli, N., Cerretani, L., Egidio, V. Di, Bendini, A., & Casiraghi, E. (2010). Application of near (NIR) infrared and mid (MIR) infrared spectroscopy as a rapid tool to classify extra virgin olive oil on the basis of fruity attribute intensity. *Food Research International*, 43(1), 369–375. doi:10.1016/j.foodres.2009.10.008
- Sinelli, N., Cosio, M. S., Gigliotti, C., & Casiraghi, E. (2007). Preliminary study on application of mid infrared spectroscopy for the evaluation of the virgin olive oil “freshness”. *Analytica Chimica Acta*, 598(1), 128–34. doi:10.1016/j.aca.2007.07.024
- Skjevrak, I., Brede, C., Steffensen, I.-L., Mikalsen, A., Alexander, J., Fjeldal, P., & Herikstad, H. (2005). Non-targeted multi-component analytical surveillance of plastic food contact materials: Identification of substances not included in EU positive lists and their risk assessment. *Food Additives and Contaminants*, 22(10), 1012–22. doi:10.1080/02652030500090877
- Skjevrak, I., Due, A., Gjerstad, K. O., & Herikstad, H. (2003). Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Research*, 37(8), 1912–20. doi:10.1016/S0043-1354(02)00576-6
- Song, Y. S., Begley, T., Paquette, K., & Komolprasert, V. (2003). Effectiveness of polypropylene film as a barrier to migration from recycled paperboard packaging to fatty and high-moisture food. *Food Additives and Contaminants*, 20(9), 875–83. doi:10.1080/02652030310001597592
- Soto-Valdez, H., Gramshaw, J. W., & Vandenburg, H. J. (1997). Determination of potential migrants present in Nylon “microwave and roasting bags” and migration into olive oil. *Food Additives and Contaminants*, 14(3), 309–18. doi:10.1080/02652039709374529
- Sousa, E. T., de M. Rodrigues, F., Martins, C. C., de Oliveira, F. S., de P. Pereira, P. A., & de Andrade, J. B. (2006). Multivariate optimization and HS-SPME/GC-MS analysis of VOCs in red, yellow and purple varieties of *Capsicum chinense* sp. peppers. *Microchemical Journal*, 82(2), 142–149. doi:10.1016/j.microc.2006.01.017
- Stafford, G. (2002). Ion trap mass spectrometry: a personal perspective. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 13, 589–596.
- Sternbauer, L., Hintersteiner, I., Buchberger, W., Standler, A., & Marosits, E. (2013). Evaluation of a microwave assisted extraction prior to high performance liquid chromatography for the determination of additives in polyolefins. *Polymer Testing*, 32(5), 901–906. doi:10.1016/j.polymeresting.2013.04.012
- Stoffers, N. H., Brandl, F., Linssen, J. P. H., & Franz, R. (2003). Development and validation of analytical methods for monomeric and oligomeric migrants from nylon 12 packaging materials. *Food Additives and Contaminants*, 20(4), 410–6. doi:10.1080/0265203031000087959

- Stone, J. V. (2002). Independent component analysis: an introduction. *Trends in Cognitive Sciences*, 6(2), 59–64.
- Tachwali, Y., Al-Assaf, Y., & Al-Ali, A.R. (2007). Automatic multistage classification system for plastic bottles recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, 52(2), 266–285. doi:10.1016/j.resconrec.2007.03.008
- Taurino, R., Pozzi, P., & Zanasi, T. (2010). Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 30(12), 2601–7. doi:10.1016/j.wasman.2010.07.014
- Tena, N., Aparicio, R., & García-González, D. L. (2012). Chemical changes of thermoxidized virgin olive oil determined by excitation–emission fluorescence spectroscopy (EEFS). *Food Research International*, 45(1), 103–108. doi:10.1016/j.foodres.2011.10.015
- Tyapkova, O., Czerny, M., & Buettner, A. (2009). Characterisation of flavour compounds formed by γ -irradiation of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*, 94(5), 757–769. doi:10.1016/j.polymdegradstab.2009.02.006
- Ulrici, A., Serranti, S., Ferrari, C., Cesare, D., Foca, G., & Bonifazi, G. (2013). Efficient chemometric strategies for PET–PLA discrimination in recycling plants using hyperspectral imaging. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 122, 31–39. doi:10.1016/j.chemolab.2013.01.001
- Varnell, D., & Coleman, M. (1981). FT ir studies of polymer blends: V. Further observations on polyester-poly (vinyl chloride) blends. *Polymer*, 22, 1324–1328.
- Velasco, J., & Dobarganes, C. (2002). Oxidative stability of virgin olive oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 104, 661–676.
- Vera, P., Canellas, E., & Nerín, C. (2013). Identification of non-volatile compounds and their migration from hot melt adhesives used in food packaging materials characterized by ultra-performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 405(14), 4747–54. doi:10.1007/s00216-013-6881-6
- Verleyen, T., Kamal-Eldin, A., Dobarganes, C., Verhe, R., Dewettinck, K., & Huyghebaert, a. (2001). Modeling of alpha-tocopherol loss and oxidation products formed during thermoxidation in triolein and tripalmitin mixtures. *Lipids*, 36(7), 719–26.
- Vichi, S., Castellote, A. I., Pizzale, L., Conte, L. S., Buxaderas, S., & López-Tamames, E. (2003). Analysis of virgin olive oil volatile compounds by headspace solid-phase microextraction coupled to gas chromatography with mass spectrometric and flame ionization detection. *Journal of Chromatography. A*, 983(1-2), 19–33.
- Vichi, S., Pizzale, L., Conte, L. S., Buxaderas, S., & López-Tamames, E. (2003). Solid-phase microextraction in the analysis of virgin olive oil volatile fraction: modifications induced by oxidation and suitable markers of oxidative status. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51(22), 6564–71. doi:10.1021/jf030268k

- Vitali, M. (2001). Development of a semi-quantitative attenuated total reflection infrared spectroscopy analysis method for the study of compatibility of hindered amine stabilizers in polyethylene films. *Polymer Testing*, 20(7), 741–748. doi:10.1016/S0142-9418(01)00026-5
- Vitrac, O., & Joly, C. (2008). Contact alimentaire : évaluation de conformité . Partie 1. *Techniques de L'ingénieur, AF 6 930*, 1–22.
- Vitrac, O., & Joly, C. (2009). Contact alimentaire : évaluation de conformité . Partie 2. *Techniques de L'ingénieur, AF 6 931*, 1–28.
- Vosough, M. (2007). Using mean field approach independent component analysis to fatty acid characterization with overlapped GC-MS signals. *Analytica Chimica Acta*, 598(2), 219–26. doi:10.1016/j.aca.2007.07.041
- Wang, G., Ding, Q., & Hou, Z. (2008). Independent component analysis and its applications in signal processing for analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 27(4), 368–376. doi:10.1016/j.trac.2008.01.009
- Welle, F. (2011). Twenty years of PET bottle to bottle recycling-An overview. *Resources, Conservation and Recycling*, 55(11), 865–875. doi:10.1016/j.resconrec.2011.04.009
- Welle, F., Mauer, A., & Franz, R. (2002). Migration and sensory changes of packaging materials caused by ionising radiation. *Radiation Physics and Chemistry*, 63(3-6), 841–844. doi:10.1016/S0969-806X(01)00576-X
- Westerhoff, P., Prapaipong, P., Shock, E., & Hillaireau, A. (2008). Antimony leaching from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water. *Water Research*, 42(3), 551–6. doi:10.1016/j.watres.2007.07.048
- Wu, G., Li, J., & Xu, Z. (2013). Triboelectrostatic separation for granular plastic waste recycling: a review. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 33(3), 585–97. doi:10.1016/j.wasman.2012.10.014
- Wyart, D. (2014). Les polymères biodégradables polylactides (PLA) et polyvinyliques (PVA): élaboration et propriétés. *Techniques de L'ingénieur*, 1310.
- Yang, C. Z., Yaniger, S. I., Jordan, V. C., Klein, D. J., & Bittner, G. D. (2011). Most plastic products release estrogenic chemicals: a potential health problem that can be solved. *Environmental Health Perspectives*, 119(7), 989–96. doi:10.1289/ehp.1003220
- Yu, X., Zhang, Y., Yin, G., Zhao, N., Xiao, X., Lu, C., ... Zhang, W. (2014). Discrimination of three dimensional fluorescence spectra based on wavelet analysis and independent component analysis. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 124, 52–8. doi:10.1016/j.saa.2013.12.033
- Zandomeneghi, M., Carbonaro, L., & Caffarata, C. (2005). Fluorescence of vegetable oils: olive oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53(3), 759–66. doi:10.1021/jf048742p

Zeng, Z.-D., Hugel, H. M., & Marriott, P. J. (2011). Chemometrics in comprehensive multidimensional separations. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 401(8), 2373–86. doi:10.1007/s00216-011-5139-4

ANNEXE 1

Conditions des tests de migration selon le règlement EU N°10/2011

1. Liste des simulants de denrées alimentaires (annexe III du règlement EU N°10/2011)

Type d'aliment	Simulant	Abréviation
Aliments à caractères hydrophiles	Ethanol 10% (v/v)	A
Aliments à caractères hydrophiles, pH<4.5	Acide acétique 3% (m/v)	B
Aliments à caractères hydrophiles, % en alcools <20%	Éthanol 20% (v/v)	C
Aliments à caractères lipophiles, % en alcool >20%, émulsions huile dans l'eau	Éthanol 50% (v/v)	D1
Aliments à caractères lipophiles, constituant gras en surface	Huile végétale (*)	D2
Aliments secs	Poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide), taille des particules 60-80 mesh, taille des pores 200 nm	E

* : N'importe quelle huile végétale avec les caractéristiques suivantes :

Nombre de carbone dans la chaîne des acides gras : nombre d'insaturations	6-12	14	16	18 :0	18 :1	18 :2	18 :3
Composition en acides gras exprimée en % (m/m) d'esters méthyliques par GC	<1	<1	1,5-20	<7	15-85	5-70	<1,5

* : Dans certains cas précis, l'huile végétale est remplacée par l'éthanol 95%.

2. Conditions des tests de migration spécifique dans le cas de p-FCMs n'étant pas en contact avec des denrées alimentaires (chapitre 2, annexe V du règlement EU N°10/2011)

2.1. Durée de contact

Durée de contact réelle la plus sévère	Durée du test
$t \leq 5 \text{ min}$	5 min
$5 \text{ min} < t \leq 0,5 \text{ h}$	0,5 h
$0,5 < t \leq 1 \text{ h}$	1 h
$1 < t \leq 2 \text{ h}$	2 h
$2 \text{ h} < t \leq 6 \text{ h}$	6 h
$6 \text{ h} < t \leq 24 \text{ h}$	24 h
$1 \text{ j} < t \leq 3 \text{ j}$	3 j
$3 \text{ j} < t \leq 30 \text{ j}$	30 j

2.2. Température de contact

Température réelle de contact	Température du test (°C)
$T \leq 5^{\circ}\text{C}$	5
$5^{\circ}\text{C} < T \leq 20^{\circ}\text{C}$	20
$20^{\circ}\text{C} < T \leq 40^{\circ}\text{C}$	40
$40^{\circ}\text{C} < T \leq 70^{\circ}\text{C}$	70
$70^{\circ}\text{C} < T \leq 100^{\circ}\text{C}$	100 ou température de reflux
$100^{\circ}\text{C} < T \leq 121^{\circ}\text{C}$	121
$121^{\circ}\text{C} < T \leq 130^{\circ}\text{C}$	130
$130^{\circ}\text{C} < T \leq 150^{\circ}\text{C}$	150
$150^{\circ}\text{C} < T \leq 175^{\circ}\text{C}$	175
$T > 175^{\circ}\text{C}$	Ajuster la T° à la T° réelle à l'interface du contact avec l'aliment (*)

* : cet ajustement se pratique uniquement pour les simulants D2 et E. Dans le cas des applications où on pratique un chauffage sous pression, le test de migration peut être effectué sous pression. Pour les simulants A, B, C et D1, le test peut être appliqué à 100°C ou à la température de reflux, pour une durée 4 fois plus longue que celle mentionnée dans le tableau 2.1.

3. Conditions standardisées des tests de migration globale (chapitre 3, annexe V du règlement EU N°10/2011)

N° du test	Durée de contact en jours (j) ou en heures (h) à la température de contact (°C)	Conditions d'utilisation prévues
1	10 j à 20°C	Tout contact avec les denrées alimentaires dans des conditions de congélation ou de réfrigération
2	10 j à 40 °C	Toute conservation pendant un long terme à température ambiante ou au-dessous, y compris le chauffage jusqu'à 70°C jusqu'à 2 h, ou en chauffant jusqu'à 100°C jusqu'à 15 min
3	2 h à 70 °C	Les conditions de contact qui incluent le chauffage à 70°C pendant 2 h, ou jusqu'à 100°C pendant 15 min, qui ne sont pas suivies par une longue durée de stockage à température ambiante ou à la température de réfrigération.
4	1 h à 100 °C	Applications à températures élevées, allant jusqu'à 100°C, pour tous les liquides simulants
5	2 h à 100 °C ou reflux ou alternativement 1 h à 121 °C	Applications à températures élevées allant jusqu'à 121°C
6	4 h à 100 °C ou à reflux	Tout contact avec les simulants A, B ou C, à des températures supérieures à 40°C
7	2 h à 175 °C	Applications à des températures élevées dépassant les conditions du test 5

ANNEXE 2

Les composés volatils identifiés dans les granulés, les préformes et les bouteilles en PET, appartenant aux deux filières J et R

1. Identification des composés volatils dans les granulés PET de la filière JADE

Tr (min)	Composé identifié	Qualité de l'identification (%)
7,02	2-methyl-1,3-dioxolane	78
9,07	Heptane	95
12,70	Toluène	90
14,69	Hexanal	80
18,48	Ethylbenzene	91
19,05	p-xylène	95
20,48	1,3-diméthylbenzène	87
21,07	Heptanal	87
26,21	6-méthyl-5-hepten-2-one	70
26,91	1,2,3-triméthylbenzène	95
27,38	Octanal	91
29,35	1,3-dichlorobenzène	97
33,03	Undécane	90
33,34	Nonanal	91
38,44	Dodécane	90
38,78	Decanal	91
40,19	Trimère de propylène glycol	72
40,38	Hexylene glycol	72
41,63	Hexadecane	90
42,61	Heptadecane	80
43,35	Hexatriacontane	80
45,30	Butanoate d'éthyle	87
45,94	Octadecane	80
48,76	Nonadecane	83
51,25	Hexadecane	93
57,02	Phtalate d'isobutyle	80

2. Identification des composés volatils dans les préformes PET de la filière JADE

Tr (min)	Composé identifié	Qualité de l'identification (%)
7,01	2-methyl-1,3-dioxolane	91
9,14	Éthylène glycol	86
14,71	Hexanal	72
19,07	p-xylene	91
27,39	Octanal	91
29,37	1,3-dichlorobenzène	97
30,39	Undecane	64
30,73	Nonadecane	72
33,35	Nonanal	90

34,16	tetramethylpiperidone	93
38,45	Dodecane	76
38,79	Decanal	91
40,20	Propylène glycol	78
41,63	Nonadecane	80
43,35	Tricosane	80
45,29	Propanoate de 2-methyl-3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyle	86
45,94	Tetradecane	98
48,08	Butanoate de bis(2-methylpropyle)	90
48,45	Docosane	90
48,76	Pentadecane	97
49,01	2,4-bis(1,1-dimethylethyl) phénol	97
49,63	Pentacosane	80
51,25	Hexadecane	98
53,52	Heptadecane	99
54,47	Octacosane	87
57,02	Phtalate de diisobutyle	86

3. Identification des composés volatils dans les bouteilles PET de la filière JADE

Tr (min)	Composé identifié	Qualité de l'identification (%)
14,68	Hexanal	90
25,02	benzaldehyde	87
27,37	Octanal	91
33,35	Nonanal	91
38,78	Decanal	91
39,66	2-phenoxyethanol	95
42,95	Naphtalene	93
47,39	6,10-dimethyl-5,9-undecadiene-2-one	94
48,07	Butanoate de bis(2-methylpropyl)	78
48,76	Pentadecane	97
51,19	Phtalate de diéthyle	98
53,10	Hexanedioate de bis(2-methylpropyl)	91
53,51	Heptadecane	99
55,61	Octadecane	98
57,00	Phtalate de diisobutyle	86
58,83	Phtalate de dibutyle	80

4. Identification des composés volatils dans les granulés PET de la filière RAMAPET

Tr (min)	Composé identifié	Qualité de l'identification (%)
7,01	2-methyl-1,3-dioxolane	78
9,07	Heptane	76
9,19	Ethylene glycol	72
12,69	Toluene	93
18,46	Ethylbenzène	95
19,04	m-p-xylène	97
20,48	o-xylène	97
24,84	1-ethyl-3-methyl-benzène	62
26,90	1,3,5-trimethylbenzène	95
27,14	Decane	74
27,39	Octanal	64
29,36	1,4-dichlorobenzène	97
32,31	2-ethyl-1,4-dimethylbenzène	91
33,03	Undecane	95
33,35	Nonanal	87
34,35	1,2,3,5-tetramethylbenzène	70
38,44	Dodecane	96
38,79	Decanal	91
42,61	Tridecane	94
48,76	Pentadecane	94
50,68	Pentandioate de dibutyle	64
51,25	Hexadecane	95
53,52	Heptadecane	96

5. Identification des composés volatils dans les préformes PET de la filière RAMAPET

Tr (min)	Composé identifié	Qualité de l'identification (%)
6,99	2-methyl-1,3-dioxolane	91
9,19	Ethylene glycol	86
19,06	m-p-xylene	95
29,36	1,3-dichlorobenzène	97
33,35	Nonanal	91
38,43	Dodecane	91
38,79	Decanal	91
45,28	Propanoate de 2-methyl-3-hydroxy-2,4,4-trimethylpentyle	86
48,07	Butanoate de bis(2-methylpropyle)	83
48,75	Nonadecane	90
50,66	Butanoate de methyl, bis(1-methylpropyle)	64

51,08	Pentanoate de 2,2,4-triméthyl-3-carboxyisopropyl, isobutyle	90
51,24	Hexadecane	98
53,51	Heptadecane	98
57,04	Phtalate de diisobutyle	80

6. Identification des composés volatils dans les bouteilles PET de la filière RAMAPET

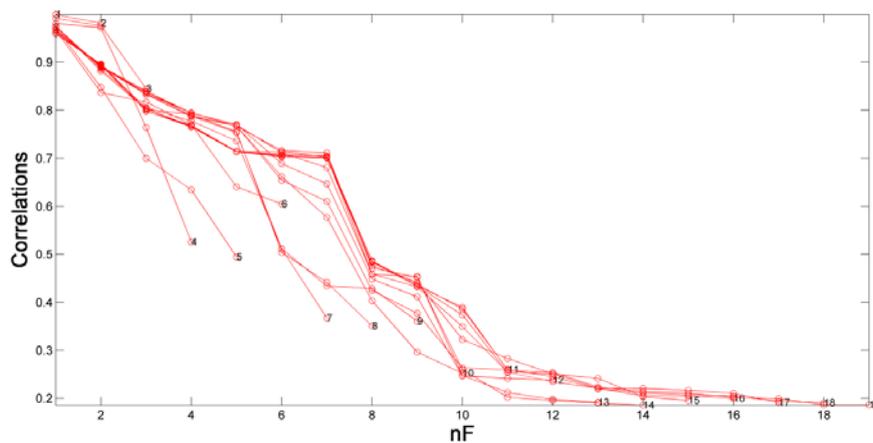
Tr (min)	Composé identifié	Qualité de l'identification (%)
12,67	Toluène	74
13,68	3-méthyl-2-butenal	94
14,42	4-méthylpenten-2-one	74
14,65	Hexanal	86
19,03	p-xylène	95
19,93	1(1-cyclohexen-1-yl) Ethanone	93
20,47	Styrène	60
26,19	Acide hexanoïque	64
27,37	Octanal	91
33,34	Nonanal	91
33,82	Acide 2-éthylhexanoïque	64
38,77	Decanal	98
39,73	2-phénoxyéthanol	96
40,41	2-(2-hydroxypropoxy)-1-propanol	72
42,94	2-méthyl-naphtalène	90
43,55	1-méthyl-naphtalène	90
43,82	Triacétine (triestre de glycérol)	90
47,39	6,10-diméthyl-5,9- undécadien-2-one	95
48,07	Butanoate de bis(2-méthylpropyle)	90
50,65	Butanedioate de méthyl, bis(1-méthylpropyle)	64
51,15	Phtalate de diéthyle	96
51,25	Hexadecane	98
53,10	Hexanedioate de bis(2-méthylpropyle)	87
55,61	Octadecane	96
56,99	Phtalate de diisobutyle	90

ANNEXE 3

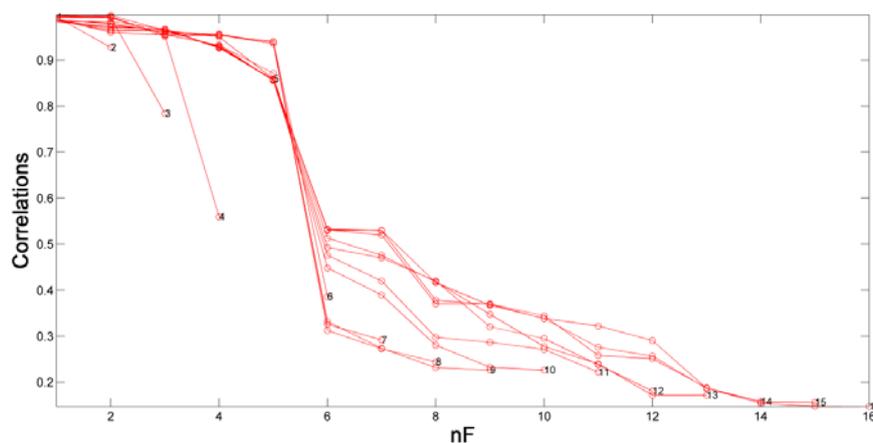
Figures de corrélations supplémentaires obtenues par les méthodes
ICA_by_blocks et Random_ICA

Annexe 3.1 : Analyse des composés non-volatils dans les PE par FIA-LC-ESI-MS

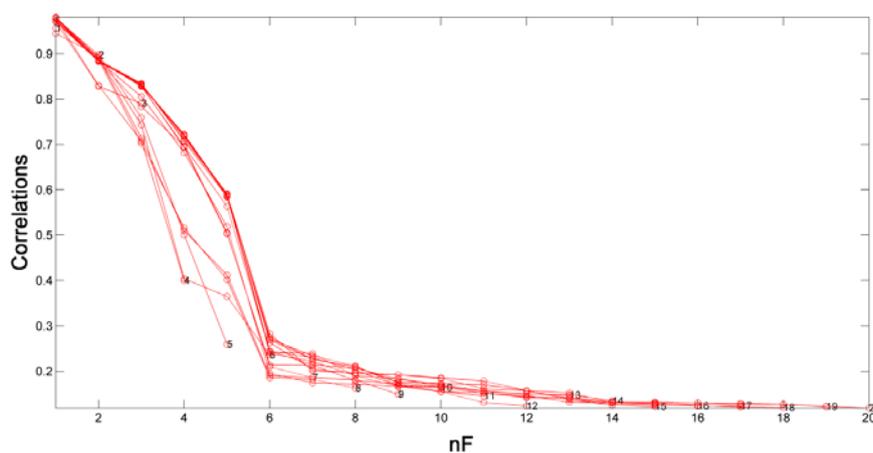
a- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres des mélanges standards analysés en ESI (-).



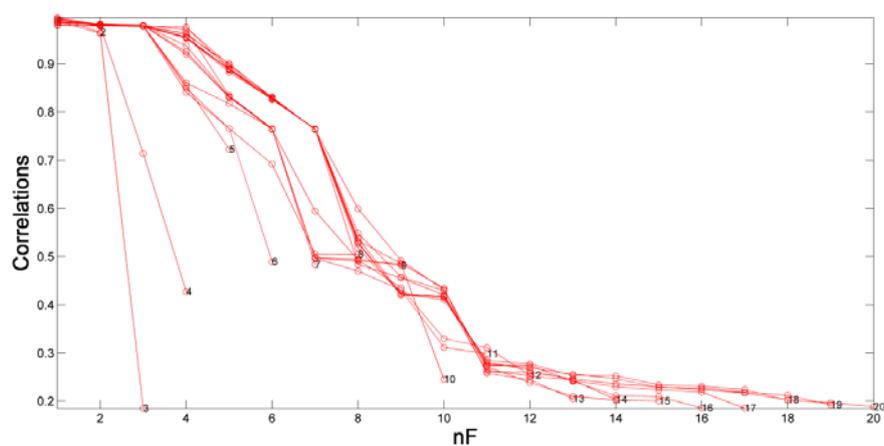
b- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres des mélanges standards analysés en ESI (+).



c- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres des extraits de p-FCMs analysés en ESI (-).

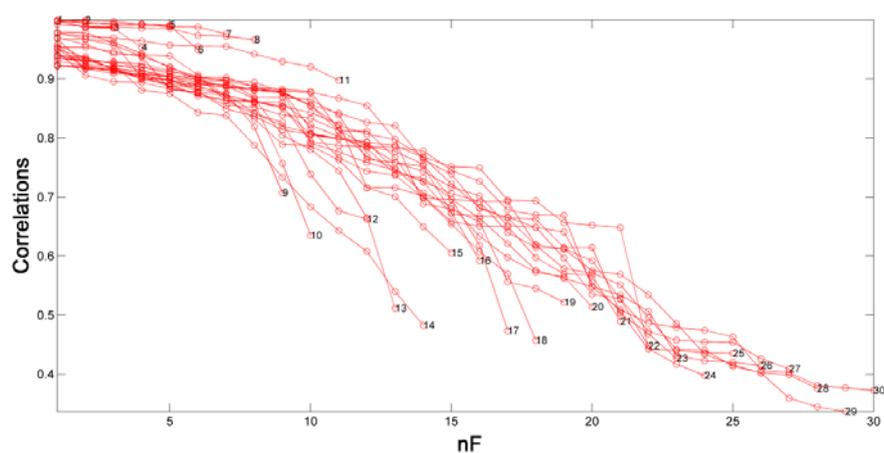


d- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres des extraits de p-FCMs analysés en ESI (+).

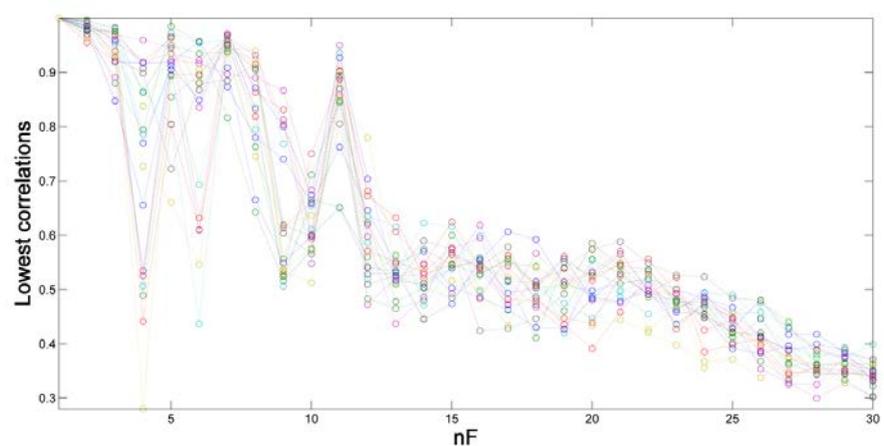


Annexe 3.2 : Identification des plastifiants dans le PLA par ATR-MIR

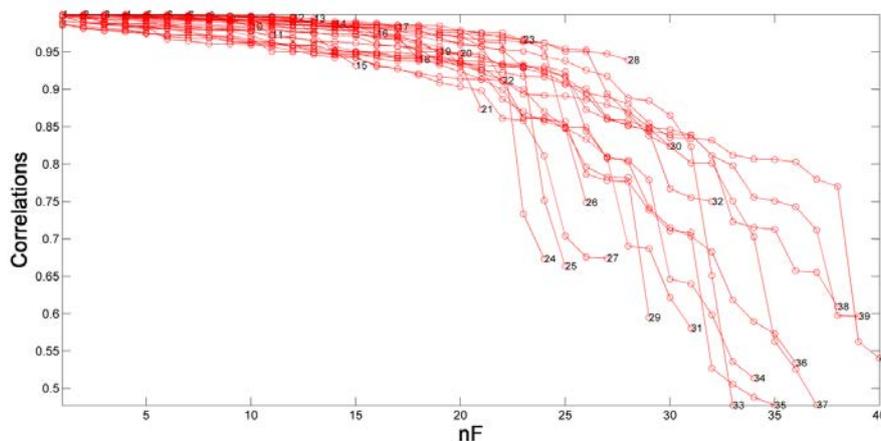
a- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres des films PLA



b- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode Random_ICA sur la matrice regroupant les spectres des films PLA

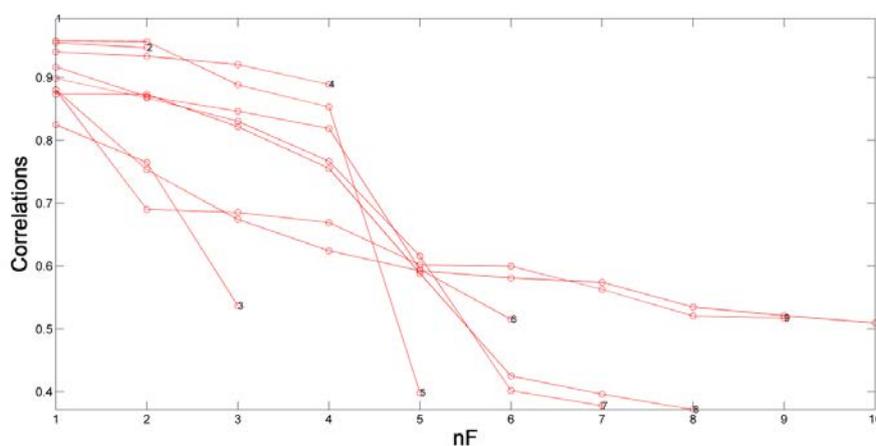


Annexe 3.3 : Discrimination entre les p-FCMs par ATR-MIR : corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres ATR-MIR de tous les p-FCMs.

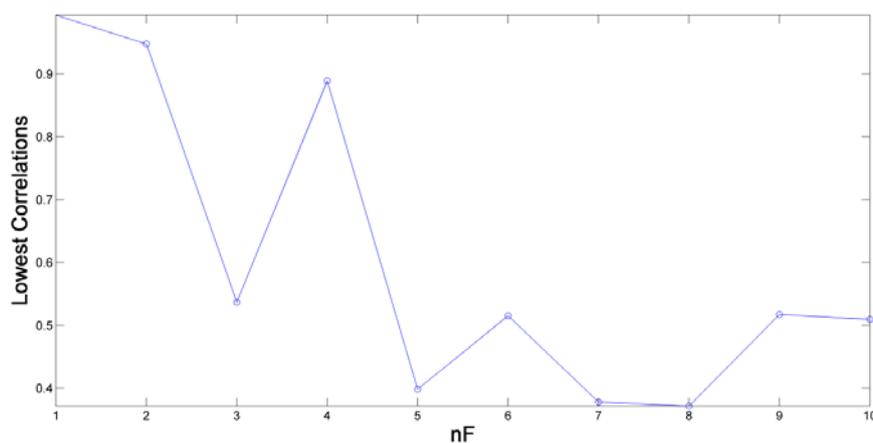


Annexe 3.4 : Interaction PET / huile de tournesol par HS-SPME/GC-MS

a- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les TICs des huiles de tournesol.

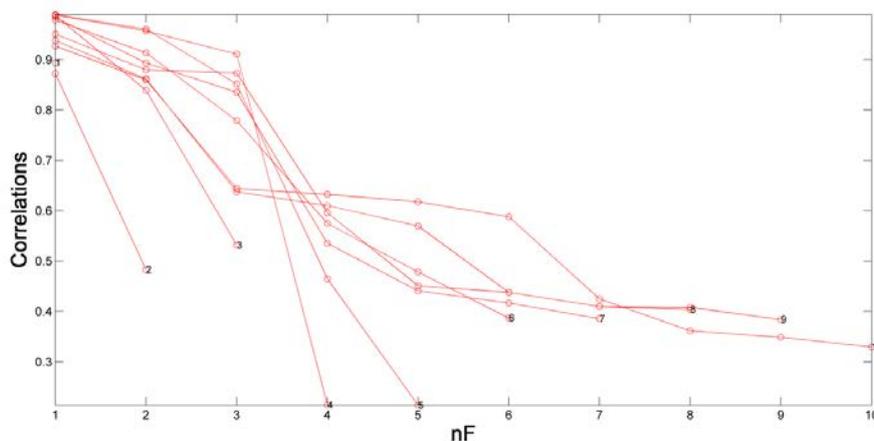


b- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les TICs des huiles de tournesol

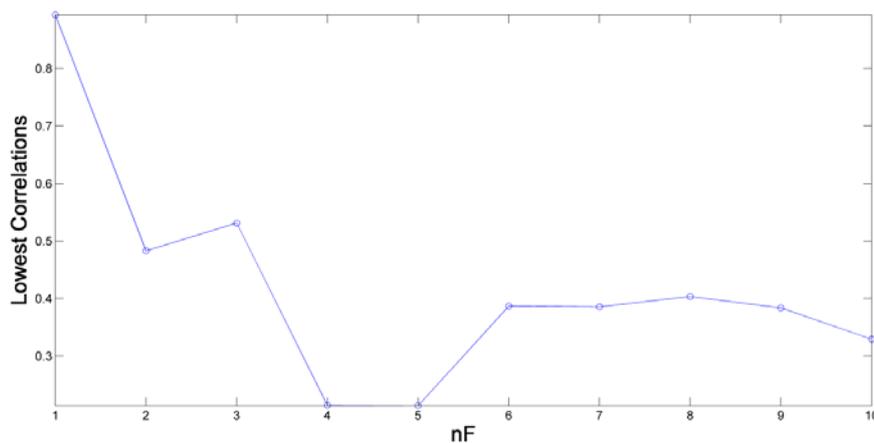


Annexe 3.5 : Interaction PP-PLA / huile d'olive par HS-SPME/GC-MS

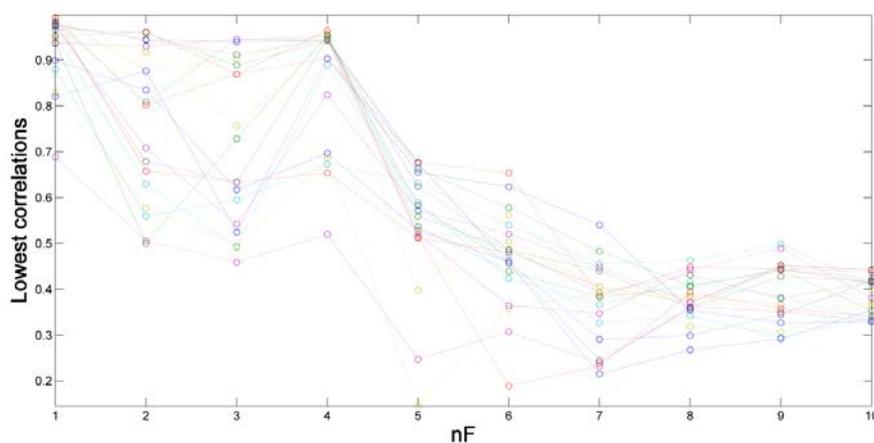
a- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les TICs des huiles d'olive en interaction avec le PP



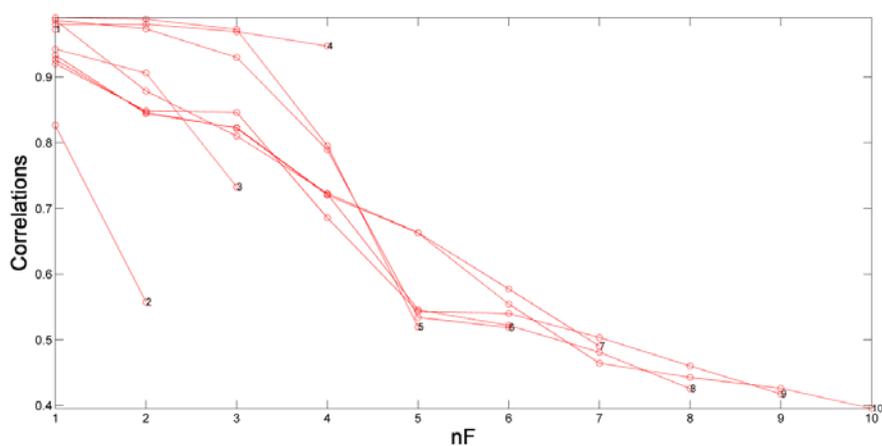
b- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les TICs des huiles d'olive en interaction avec le PP



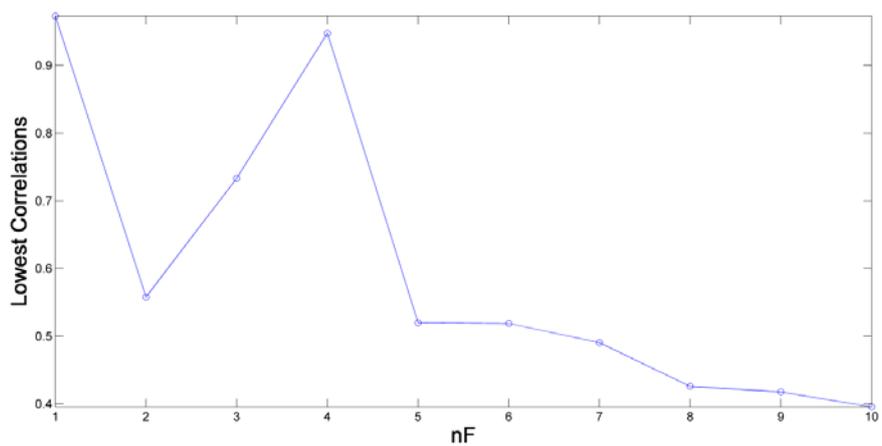
c- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode Random_ICA sur la matrice regroupant les TICs des huiles d'olive en interaction avec le PP



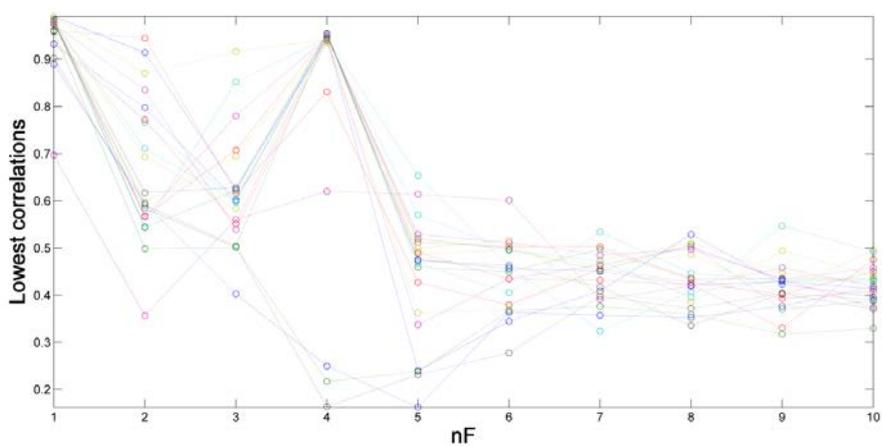
d- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les TICs des huiles d'olive en interaction avec le PLA



e- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les TICs des huiles d'olive en interaction avec le PLA

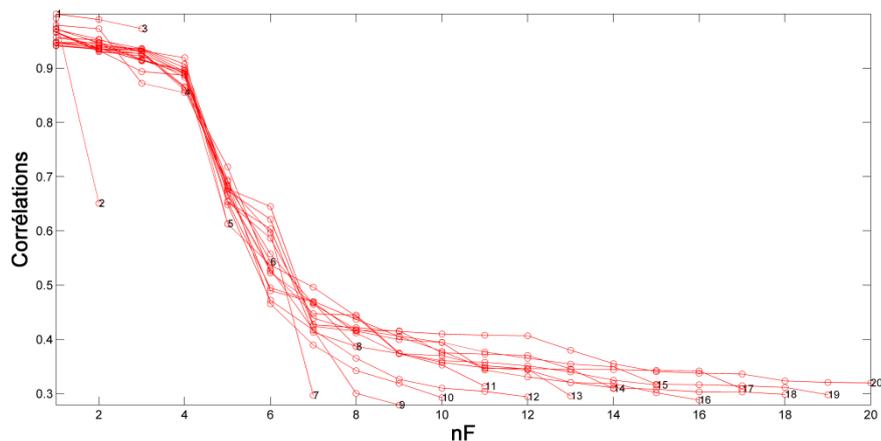


f- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode Random_ICA sur la matrice regroupant les TICs des huiles d'olive en interaction avec le PLA

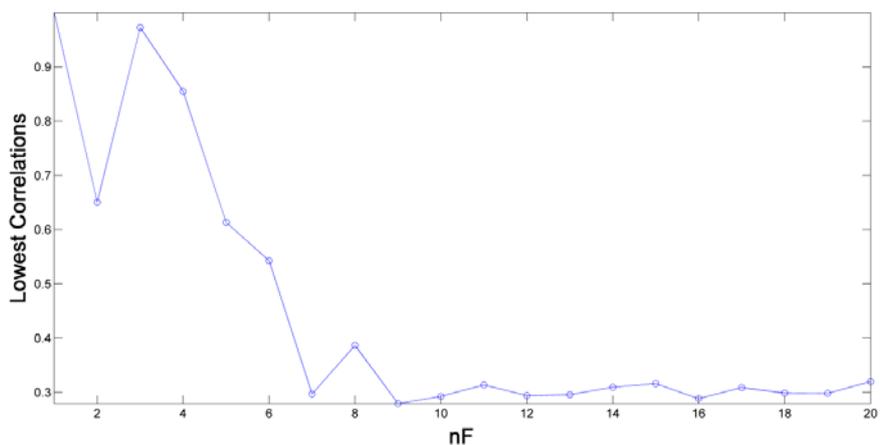


Annexe 3.6 : Interaction PP-PLA / huile d'olive par fluorescence frontale 3D

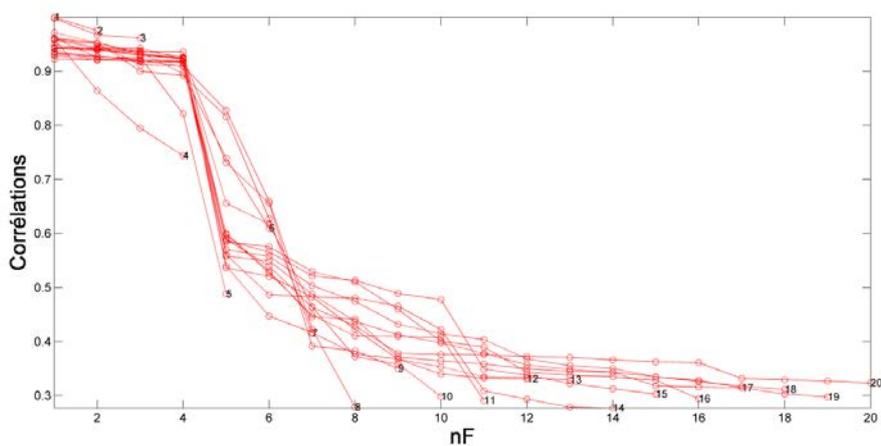
a- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur le cube regroupant les spectres 3D des huiles d'olive en interaction avec le PP.



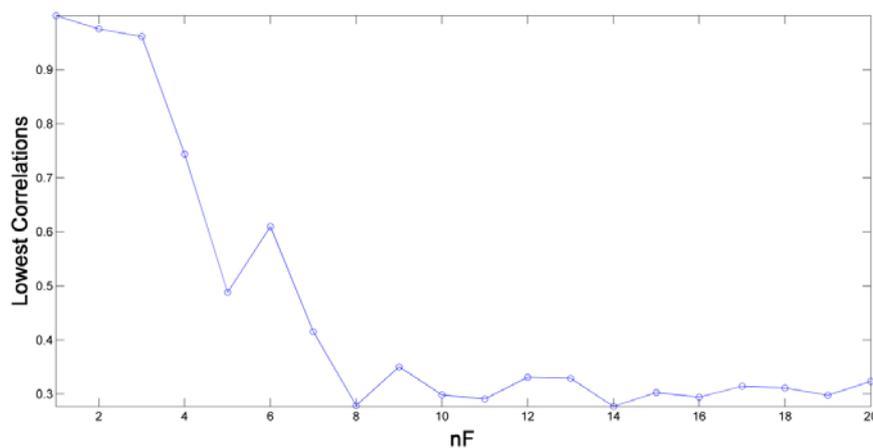
b- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur le cube regroupant les spectres 3D des huiles d'olive en interaction avec le PP.



c- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur le cube regroupant les spectres 3D des huiles d'olive en interaction avec le PLA.

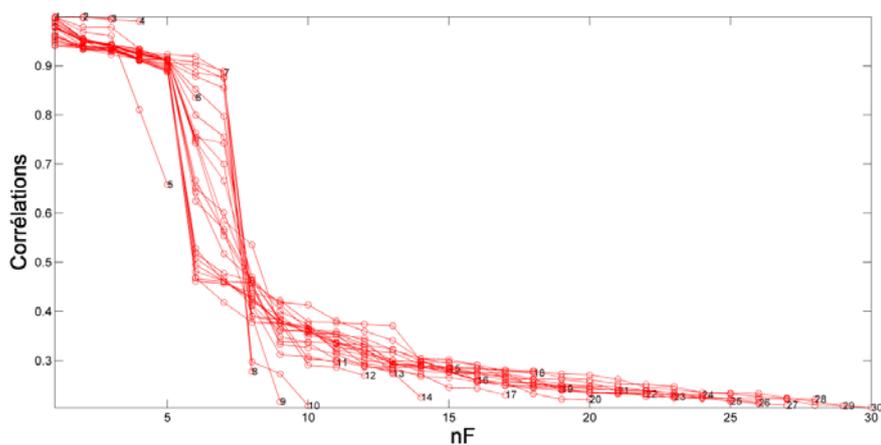


d- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur le cube regroupant les spectres 3D des huiles d'olive en interaction avec le PLA.

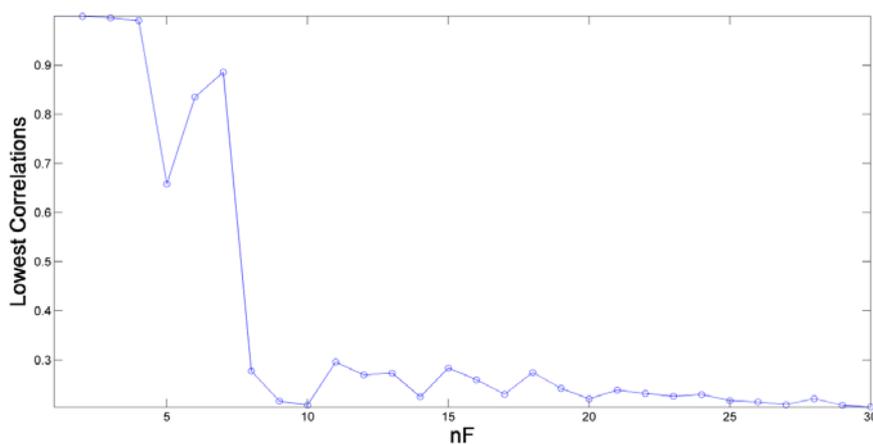


Annexe 3.7 : Interaction PP-PLA / huile d'olive par ATR-MIR

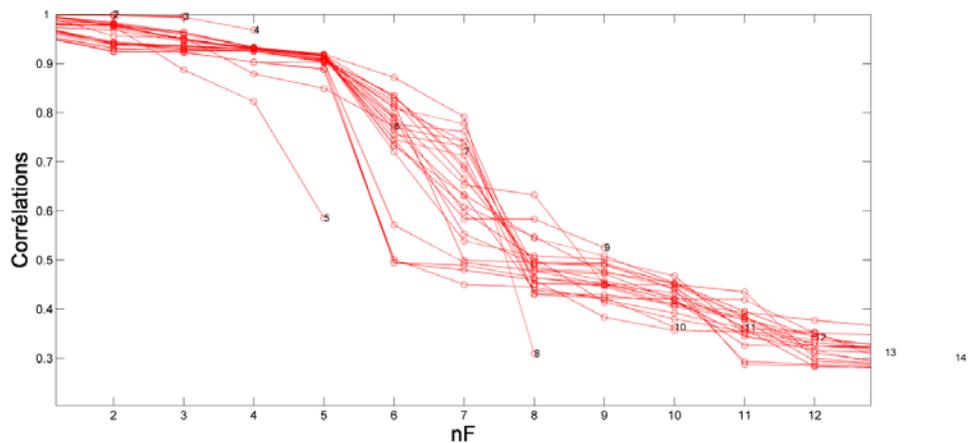
a- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres MIR des huiles d'olive en interaction avec le PP.



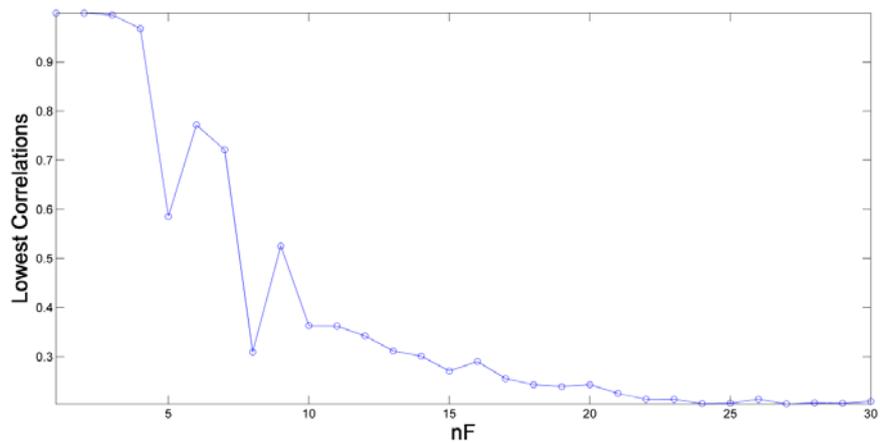
b- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres MIR des huiles d'olive en interaction avec le PP.



c- Corrélations obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres MIR des huiles d'olive en interaction avec le PLA.

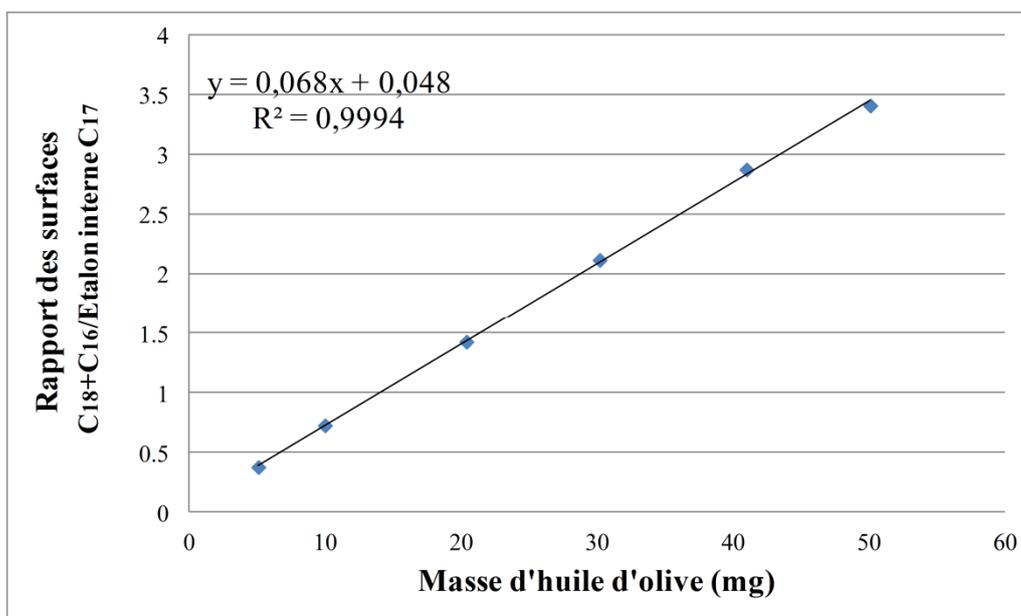


d- « Lowest correlations » obtenues suite à l'application de la méthode ICA_by_blocks sur la matrice regroupant les spectres MIR des huiles d'olive en interaction avec le PLA.



ANNEXE 4

Quantification de la masse d'huile d'olive qui a été sorbée dans les p-FCMs en PP et PLA



Courbe d'étalonnage pour la quantification de la masse d'huile d'olive sorbée dans les p-FCMs.

ANNEXE 5

Kassouf et al. *Talanta*, 2013



ELSEVIER

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Talanta

journal homepage: www.elsevier.com/locate/talanta

Chemometric tools to highlight non-intentionally added substances (NIAS) in polyethylene terephthalate (PET)



Amine Kassouf^{a,b,c}, Jacqueline Maalouly^a, Hanna Chebib^a,
Douglas N. Rutledge^c, Violette Ducruet^{b,*}

^a ER004 "Lebanese Food Packaging", Faculty of Sciences II, Lebanese University, 90656 Jdeideth El Matn, Fanar, Lebanon

^b INRA, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 Avenue des Olympiades, 91300 Massy, France

^c AgroParisTech, UMR 1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 19 February 2013

Received in revised form

13 June 2013

Accepted 17 June 2013

Available online 4 July 2013

Keywords:

PET

NIAS

HS-SPME/GC-MS

Principal Components Analysis (PCA)

Independent Components Analysis (ICA)

Common Components and Specific Weights

Analysis (CCSWA)

ABSTRACT

In an effort to identify non-intentionally added substances (NIAS), which is still a challenging task for analytical chemists, PET pellets, preforms and bottles were analyzed by an optimized headspace solid phase microextraction coupled to gas chromatography–mass spectrometry (HS-SPME/GC-MS). Fingerprints obtained by the proposed method were analyzed by three chemometric tools: Principal Components Analysis (PCA), Independent Components Analysis (ICA) and a multi-block method (Common Components and Specific Weights Analysis CCSWA) in order to extract pertinent variations in NIAS concentrations. Total ion current (TIC) chromatograms were used for PCA and ICA while extracted ion chromatograms (EIC) were used for CCSWA, each ion corresponding to a block. PCA managed to discriminate pellets and preforms from bottles due to several NIAS. Volatiles like 2-methyl-1,3-dioxolane, ethylene glycol, ethylbenzene and xylene were responsible for the discrimination of pellets and preforms. Less volatile compounds like linear aldehydes and phthalates were responsible for the discrimination of bottles. ICA showed more specific discriminations especially for bottles and pellets while CCSWA managed to discriminate preforms. The proposed methodology, combining HS-SPME/GC-MS with chemometric tools proved its efficiency in highlighting NIAS in PET samples in a relatively simple and fast approach compared to classical techniques.

© 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Polyethylene terephthalate (PET) has become the most widely used packaging material world-wide for beverages, replacing other packaging materials such as PVC, glass and metal. The reason for this development is the excellent properties of PET which is lightweight, shatter resistant, transparent, and recyclable [1]. Nowadays, PET bottles are used for soft drinks, mineral waters, energy drinks, vegetable oils and ice teas as well as for more sensitive beverages like beer, wine and fruit juices [2].

In recent years, concerns about the safety of packaged foods have increased noticeably. Those worries are related to the leaching of chemicals from packaging material into the packaged food. In fact, plastic packaging contains many additives such as anti-oxidants, stabilizers, lubricants, colorants, anti-statics and many other processing aids which may migrate into the packaged food. Yet, all these substances, intentionally added to the polymer, are well known and documented in the European commission

regulation EU 10/2011 [3] on plastic materials intended to come into contact with food. This regulation establishes a positive list of those compounds authorized for use in plastic formulations and manufacturing and provides migration limits for quite a number of molecules.

However, concerns are rising nowadays about unknown substances called "non-intentionally added substances" or NIAS [4]. This category of molecules is defined by the same regulation as "impurities in the substance used or reaction intermediates formed during the production process or decomposition or reaction products". This new EU regulation [3] gives much importance to NIAS and specifies that "the notion of risk due to the substance, concerns not only the substance itself but also the impurities in this substance and any reaction or degradation product", putting emphasis on the gravity of the problem caused by the appearance of NIAS in food packaging materials.

NIAS in PET have many origins. The first is impurities in the substances used in the manufacture of PET. In this case, the investigation may be difficult due to the potentially hazardous character of the contamination. These impurities may be introduced along with additives and colorants master-batches, with solvents, catalysts, polymerization and production aids, etc.

* Corresponding author. Tel.: +33 169935047; fax: +33 169935044.

E-mail address: violette.ducruet@agroparistech.fr (V. Ducruet).

External contamination from the surrounding environment and the storage conditions of all the substances used may also be a source of impurities. Acrylic adhesives used in food packaging to form the geometric shape of the package as well as to stick labels on the packages are also a possible source of NIAS which can migrate and reach the packaged food [5]. Jickells et al. [6] mentioned that benzene in PET can come from the use of *t*-butyl perbenzoate as an initiator in the manufacture of the polymer. Hexanedioic acid polymer with 1,3-benzenedimethanamine (called MXD6) used as barrier material in PET bottles [7] can also generate NIAS [8]. Phthalates (DEHP, DBP, BBP and DOP) have been identified in PET packaging materials marketed in Australia [9].

The second origin of NIAS, according to the definition provided by the EU 10/2011 [3], is products resulting from the degradation of the polymer as well as its additives during processing. In fact, during PET manufacturing, several degradation and decomposition reactions can occur. High temperatures and the presence of oxygen in the PET can promote thermo-mechanical and thermo-oxidative reactions generating numerous NIAS in the polymer and contributing to changes in its chemical structure. Romañó et al. [10] showed that the main degradation products of bottle-grade PET are oligomers, cyclic and linear diacidic end groups, along with diethylene glycol (DEG). Volatile organic compounds such as aldehydes (acetaldehyde, formaldehyde, and benzaldehyde), aliphatic hydrocarbons (C₁–C₄), aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, and styrene), esters (vinyl benzoate, methyl acetate) were identified in PET samples subjected to temperatures between 200 and 300 °C, applied generally in the production and processing [11].

Along with those that have been done on the packaging material itself, many studies have investigated the interaction of PET packaging with foodstuffs, especially bottles with mineral water [12–14] and several substances have been identified, mainly aldehydes (acetaldehyde and formaldehyde), phthalates (DMP, DEP, DBP, DIBP, BBP, DEHP, DNOP, etc.) and volatile organic compounds (benzene, toluene, xylene, ethylbenzene, etc.). In some cases, the origin of the substances found in bottled drinking water has not been clearly established but what is sure is that NIAS in PET can migrate and contribute to the presence of these molecules in the water [15]. Some of these molecules such as 2-ethylhexanol, benzaldehyde and acetophenone have been also identified by Ducruet et al. [16] in strawberry syrup after 250 days of storage in PET packaging.

For the manufacture of PET bottles, injection blow-molding is the preferred process. Amorphous preforms are obtained by processing PET granules (pellets) then preforms are stretched by a blow-molding process to achieve bi-axially oriented bottles [15]. Each step of this process can introduce and generate NIAS in the polymer posing a risk of unacceptable migration of chemical substances from PET bottles into foodstuffs in contact. Thus, a compliance work must investigate NIAS at each step of the manufacturing chain and each product must be seen as a component in the final food contact material [17].

Certificates must assure the safety of the starting substances as well as the product during the process. Therefore screening tests should be applied for the determination of any unwanted substances in food packaging materials. Conventionally, gas chromatography coupled to mass spectrometry has been one of the most powerful tools to identify volatile and semi-volatile NIAS in polymers [5,8]. But, achieving a follow up of these unknown substances at each step of the production process of a bottle is not very simple to accomplish and is still a challenge.

Chemometric methods have great potential for the treatment of chemical data such as those acquired from chromatography coupled to mass spectrometry, yet much attention must be paid to the preparation of the data set. In fact, the analytical data matrices

used in chemometrics can come from two sources: (1) signals coming directly from the chromatographic instrument (fingerprinting) or (2) data from derived information such as measured signal intensity or composition/concentration results (profiling). The transformation of the chromatographic signal into compositional data (profiling) may pose some problems as valuable information may be lost. On the other hand, although rarely done, by using the entire chromatogram (fingerprinting), it is possible to retain all the information [18].

In this context, the aim of our study is to develop a simple and fast methodology, combining fingerprints obtained by an optimized head space/solid phase microextraction (HS-SPME) coupled to gas chromatography/mass spectrometry (GC-MS) along with chemometrics in order to highlight volatile and semi-volatile NIAS in PET at each step of the production process of a bottle.

2. Materials and methods

2.1. Samples

Samples of virgin PET pellets, preforms and bottles were supplied by a company specialized in the manufacturing of PET preforms and bottles, mainly for beverages, mineral water and edible oil. Two batches of samples were collected, each consisting of virgin pellets, preforms and bottles allowing us to obtain a set of *n*=6 samples. Batches will be labeled R and J in reference to the pellet's origin.

The PET samples were ground in an IKA Labortechnik A10 S2 universal laboratory mill (Germany) in presence of liquid nitrogen, in order to increase the surface area and thus to improve the extraction efficiency. Samples were cooled using liquid nitrogen to prevent any degradation during grinding.

2.2. HS-SPME optimization

2.2.1. Experimental design

A face centered cubic central composite design (2nd degree with cubic domain) was carried out to optimize the parameters affecting the HS-SPME procedure [19–21]. The experimental design consisted of a model with 50 experiments including six measures in the central point of the experimental domain. The optimization criterion was the maximization of the number of compounds extracted by the fiber (number of chromatographic peaks detected). This criterion was chosen with respect to our main goal which is to highlight as many NIAS as possible in our PET samples. Variables optimized were the nature of the fiber coating, the sample amount, the incubation time, the extraction time, the extraction temperature and the desorption time. Table 1 shows the experimental levels employed for the central composite design and Table 2 shows the experimental matrix with detailed conditions for all the experiments which were done randomly. All statistical calculations were carried out with the software NEMRODW (version 2007-03).

Table 1
Experimental domains in the design for HS-SPME optimization.

Extraction parameters	Experimental domain
Fiber coating	PDMS (100 μm); CAR/PDMS (75 μm); DVB/CAR/PDMS (50/30 μm)
Sample amount	1–3 g
Incubation time	2–5 min
Extraction time	10–30 min
Temperature	70–80° C
Desorption time	2–5 min

Table 2
Matrix of the experimental design.

Experiment	Sample amount (g)	Incubation time (min)	Temperature (°C)	Extraction time (min)	Desorption time (min)	Fiber coating
1	1.0	2.0	70	10	2.0	100 μm PDMS
2	3.0	2.0	70	10	2.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
3	1.0	5.0	70	10	2.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
4	3.0	5.0	70	10	2.0	100 μm PDMS
5	1.0	2.0	80	10	2.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
6	3.0	2.0	80	10	2.0	100 μm PDMS
7	1.0	5.0	80	10	2.0	100 μm PDMS
8	3.0	5.0	80	10	2.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
9	1.0	2.0	70	30	2.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
10	3.0	2.0	70	30	2.0	100 μm PDMS
11	1.0	5.0	70	30	2.0	100 μm PDMS
12	3.0	5.0	70	30	2.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
13	1.0	2.0	80	30	2.0	100 μm PDMS
14	3.0	2.0	80	30	2.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
15	1.0	5.0	80	30	2.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
16	3.0	5.0	80	30	2.0	100 μm PDMS
17	1.0	2.0	70	10	5.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
18	3.0	2.0	70	10	5.0	100 μm PDMS
19	1.0	5.0	70	10	5.0	100 μm PDMS
20	3.0	5.0	70	10	5.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
21	1.0	2.0	80	10	5.0	100 μm PDMS
22	3.0	2.0	80	10	5.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
23	1.0	5.0	80	10	5.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
24	3.0	5.0	80	10	5.0	100 μm PDMS
25	1.0	2.0	70	30	5.0	100 μm PDMS
26	3.0	2.0	70	30	5.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
27	1.0	5.0	70	30	5.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
28	3.0	5.0	70	30	5.0	100 μm PDMS
29	1.0	2.0	80	30	5.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
30	3.0	2.0	80	30	5.0	100 μm PDMS
31	1.0	5.0	80	30	5.0	100 μm PDMS
32	3.0	5.0	80	30	5.0	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
33	1.0	3.5	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
34	3.0	3.5	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
35	2.0	2.0	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
36	2.0	5.0	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
37	2.0	3.5	70	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
38	2.0	3.5	80	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
39	2.0	3.5	75	10	3.5	75 μm CAR/PDMS
40	2.0	3.5	75	30	3.5	75 μm CAR/PDMS
41	2.0	3.5	75	20	2.0	75 μm CAR/PDMS
42	2.0	3.5	75	20	5.0	75 μm CAR/PDMS
43	2.0	3.5	75	20	3.5	100 μm PDMS
44	2.0	3.5	75	20	3.5	50/30 μm DVB/CAR/PDMS
45	2.0	3.5	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
46	2.0	3.5	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
47	2.0	3.5	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
48	2.0	3.5	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
49	2.0	3.5	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS
50	2.0	3.5	75	20	3.5	75 μm CAR/PDMS

In order to estimate the optimal HS–SPME conditions, a desirability function is used. In fact, when multiple responses are evaluated by an experimental design, it is unlikely that optima obtained for the different responses are identical. In this situation, the desirability concept is generally used, finding an acceptable compromise so that all responses validate the experimental specifications or restrictions imposed by the user [22].

2.2.2. HS–SPME manual extraction

The optimization step was done on ground PET pellets. The SPME was performed manually with a SPME holder (Supelco). The SPME fibers used in this optimization (Supelco, USA) were conditioned in accordance with the manufacturer's instructions. Samples were placed in 20 mL glass vials which were transferred to a hot plate. Then the fiber was exposed to the vapor phase for the chosen extraction time (according to the experimental design). At the end of this time, the fiber was inserted into the needle and subsequently introduced into the injection port of the gas

chromatograph. The desorption of the analytes from the fiber coating was done at 250 °C.

2.2.3. Apparatus

A CE GC 8000 TOP Gas Chromatograph with flame ionization detector was used with a 30 m × 0.32 mm i.d. × 1 μm DB5 column (J & W Scientific, USA). The GC operating conditions were as follows: injection temperature 250 °C (splitless mode), oven temperature was held at 40 °C for 5 min then increased to 130 °C at 3 °C min⁻¹, then to 250 °C at 6 °C min⁻¹ and kept at this temperature for 25 min. The carrier gas was hydrogen at a constant pressure of 50 KPa and a flow rate of 1 mL min⁻¹.

2.3. HS–SPME/GC–MS conditions

Using optimal conditions, ground PET pellets, preforms and bottles were analyzed using the CombiPal multipurpose sampler (CTC analytics, USA) with the SPME configuration. For each

sample, triplicates were carried out. Therefore 18 samples were analyzed in total (9 for each batch: R and J). An Agilent 6890 gas chromatograph interfaced to a 5975 mass spectrometer was used. Chromatographic separations were carried out with a $30\text{ m} \times 0.32\text{ mm} \times 1\text{ }\mu\text{m}$ DB5MS capillary column. The GC operating conditions were as follows: injector temperature $250\text{ }^\circ\text{C}$ (splitless mode), oven temperature was held at $35\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 min then increased to $130\text{ }^\circ\text{C}$ at $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, then to $250\text{ }^\circ\text{C}$ at $6\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, then to $320\text{ }^\circ\text{C}$ at $7\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ and kept on this temperature for 1 min. The carrier gas was helium at a constant pressure of 64 KPa and a constant flow rate of 1 mL min^{-1} . The transfer line temperature was set at $320\text{ }^\circ\text{C}$. The detector was a quadrupole mass spectrometer. For ionization, an Electron Impact (EI) ion source at 70 eV was used. In order to maximize the detectable compounds, Total Ion Current (TIC) mode was operated in the mass range of 29–600 m/z . All identifications were done based on MS-library Wiley 7, NIST05s. Compounds were identified by matching their mass spectra to the library with a matching criterion over 90%. Retention times of pure standards were obtained for confirmation.

2.4. Chemometric methods

Three chemometric tools were applied in this study: Principal Components Analysis (PCA), Independent Components Analysis (ICA) and a multi-block analysis method: Common Components and Specific Weights Analysis (CCSWA). PCA and ICA were applied on the Total ion current (TIC) chromatograms while CCSWA was used with blocks, each corresponding to a different extracted ion chromatogram (EIC) or m/z .

2.4.1. Principal Components Analysis (PCA)

The first chemometric tool applied on the data set was Principal Component Analysis (PCA). PCA is a multivariate statistical method that calculates a set of new orthogonal axes or variables known as principal components (PCs) and which are linear combinations of the original variables. The PCs are uncorrelated with one another and each successive PC is calculated so as to be orthogonal to all the others and to contain as much of the remaining variability in the data set as possible [23]. Briefly, PCA produces orthogonal components by decomposing the initial data matrix \mathbf{X} into a matrix product $\mathbf{T}\mathbf{P}^T$ (the “ T ” in \mathbf{P}^T means “transposed matrix”). The \mathbf{T} matrix is commonly called the scores matrix. The matrix \mathbf{P} , called the loadings matrix, shows which variables are responsible for patterns found in scores \mathbf{T} [24]. In our case, the data consisting of 18 TIC chromatograms was exported in ASCII format to build the data matrix ($18\text{ chromatograms} \times 10,277\text{ variables}$). Data treatment was done using MATLAB version R2007b (The MathWorks, Natick, USA). Before any manipulation of the data, the TICs matrix was normalized by rows and centered by columns, in order to eliminate any uncontrolled intensity variation in the chromatograms and to highlight the differences between the samples.

2.4.2. Independent Components Analysis (ICA)

ICA is based on the construction of latent variables, called Independent Components (ICs), which are linear combinations of the original variables. The ICs are assumed to correspond to the signals of the pure sources present in the analyzed mixtures. The hypothesis used to enable the extraction of the “pure source signals” is that these vectors are statistically independent, whereas Principal Components Analysis (PCA) is based on calculating orthogonal vectors maximizing the variance extracted from the data.

ICA aims to extract pure signals from mixtures which means that the latent variables obtained are easier to interpret and useful for qualitative and quantitative analysis of mixtures [25].

The general model of ICA can be described as

$$\mathbf{X} = \mathbf{A}\mathbf{S}$$

Where \mathbf{X} is an $n \times m$ matrix that denotes n measured signals and comprising m variables (\mathbf{X} : matrix of observed signals). \mathbf{A} is an $n \times d$ mixing matrix of unknown coefficients, related to the corresponding proportions and \mathbf{S} is a $d \times m$ matrix denoting “pure” source signals.

The goal of ICA is to estimate a demixing matrix $\mathbf{W} = \mathbf{A}^{-1}$ so that the “pure” component signals can be recovered from the measured mixed signals by $\mathbf{S} = \mathbf{W}\mathbf{X}$.

In this study, the Joint Approximate diagonalization of Eigenmatrices (JADE) algorithm was used to calculate \mathbf{W} [26]. JADE uses joint diagonalization of matrices calculated from fourth-order cumulants of the data and does not require any gradient searches, thus avoiding the convergence problems encountered with other procedures [27]. The optimal number of ICs was calculated by the mean of ICA-by-blocks procedure [28].

The same data set used in PCA was treated by ICA, using MATLAB version R2007b (The MathWorks, Natick, USA).

2.4.3. Multi-block data analysis

Gas chromatography coupled to mass spectrometry generates a large amount of data for each analyzed sample. Different data tables can be obtained corresponding to ions with different m/z ratios which can be extracted from GC–MS measurements carried out on each sample. In this situation, Common Components and Specific Weights Analysis (CCSWA) [29] provides a powerful tool to take into account the information contained in matrices corresponding to different m/z values.

This method determines a common space describing the dispersion of all the data sets; each table having a specific weight (or ‘saliency’) associated with each dimension in this common space. Significant differences in the values of saliencies for a given dimension reflect the fact that the dimension contains different amounts of information from each block [28].

In our case, the data consisted of 255 tables corresponding to 255 extracted ion chromatograms (m/z) from the initial GC–MS measurements carried out on each of the 18 samples. Extracted m/z ranged between $m/z=40$ and $m/z=294$. The choice of this range is explained by the fact that Electron Impact ionization (EI) generates low mass ranges and molecular ions are generally weak or absent. In addition, chemical compounds studied in our case are all volatiles and semi-volatiles with a relatively low molecular mass. All the data was stored in cubic array ($18\text{ samples} \times 10,277\text{ variables} \times 255\text{ }m/z$) which was treated as 255 blocks of size $18 \times 10,277$.

3. Results and discussions

3.1. Optimization of the HS–SPME method

The most important parameters affecting the HS–SPME procedure were considered in our optimization in order to improve the extraction of NIAS from PET samples (pellets, preforms and bottles). A Central composite design was used for the optimization. It is one of the most useful designs for estimating a multifactor response surface while keeping to a minimum the number of experiments. The optimization criterion was the maximization of the number of extracted compounds (number of chromatographic peaks). The six replicates at the central point were performed to estimate the experimental error and to detect the lack of fit [22].

Response surfaces obtained by the central composite design are illustrated in Fig. 1. The response surface in Fig. 1A shows a maximum response for an extraction time approaching its maximum value and an extraction temperature near the middle of its

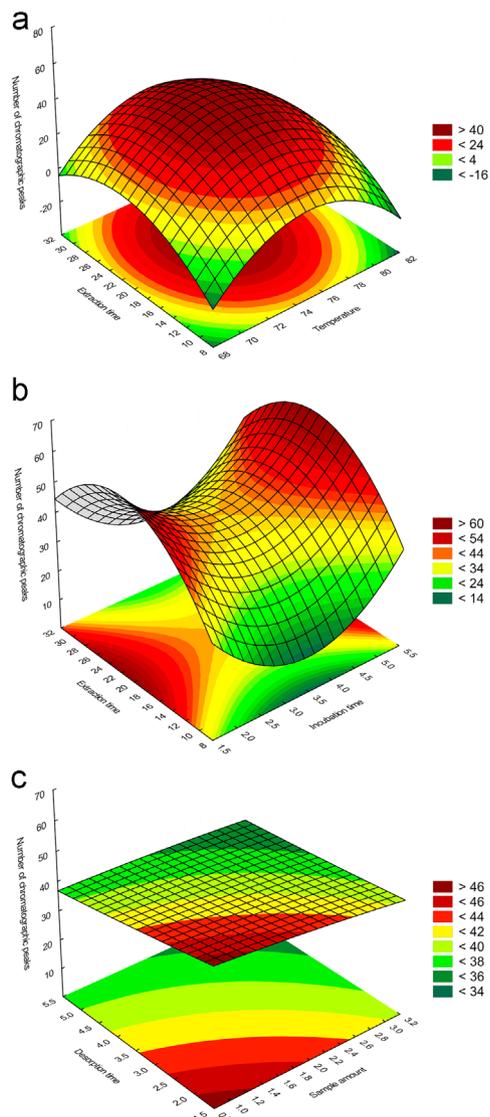


Fig. 1. Response surfaces obtained using the central composite design by plotting extraction time versus temperature (A), versus incubation time (B) and desorption time versus sample amount (C).

domain of variation. Fig. 1B shows that the response is maximal for a maximum incubation time. The desorption time and the sample amount showed no significant effect on the studied response (Fig. 1C).

When implementing the desirability function, which aimed at maximizing the number of extracted compounds from the PET while respecting a good compromise between the optimized parameters, the selected optimal conditions were: fiber coating: DVB/CAR/PDMS (50/30 μm), sample amount: 2.9 g, incubation time: 5 min, extraction time: 29 min, extraction temperature: 77 $^{\circ}\text{C}$ and desorption time: 4.9 min. These optimal conditions were used for the screening analysis of all PET samples.

The repeatability of the optimal extraction conditions was also tested on ground PET pellets for $n=6$ repetitions. Chromatographic peak areas were considered as the repeatability criterion, using the major peaks of the TIC chromatograms. The same major peaks were considered each time and the repeatability was calculated for each of the major peaks chosen. The repeatability values ranged between 7.82 and 14.81 with an average value of $10.64 \pm 2.8\%$.

Although the optimization of the HS-SPME procedure was carried out with ground PET pellets, it can be assumed that similar conditions could be applied to ground PET preforms and bottles.

3.2. Chemometric methods applied on GC-MS fingerprints of PET samples

Fig. 2 shows an example of the TIC chromatograms obtained for PET pellets, preforms and bottles. The averaged information in the 18 TIC chromatograms (retention time range 1–66.67 min, 10,277 variables) was analyzed by both Principal Components Analysis (PCA) and Independent Components Analysis (ICA). For the Common Components and Specific Weights Analysis (CCSWA), the data set consisted of 255 blocks of extracted ion chromatograms (10,277 variables) for the 18 samples.

3.2.1. Principal Components Analysis (PCA)

PCA (with 6 principal components) was performed on the analytical data set of the 18 TIC chromatograms. PC_1 and PC_2 (first and second principal components) were chosen to represent the information because the maximal amount of variance in the data set and its direction are often explained by the first PCs [23]. Fig. 3A shows the principal component projection plot of PC_1 and PC_2 scores of 18 chromatograms (pellets, preforms and bottles from two batches R and J). It was found that PC_1 and PC_2 extracted 72% of the total variance in these samples. From the scatter points, the samples could be classified into four groups indicating a clear

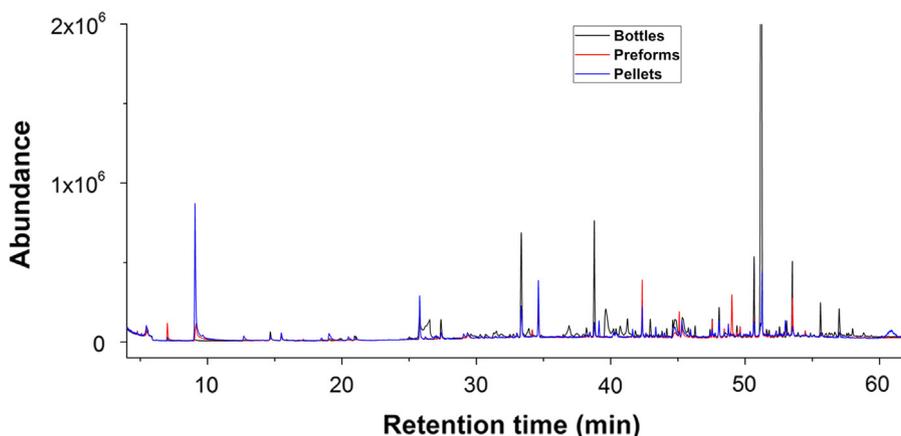


Fig. 2. Example of TIC chromatograms obtained by HS-SPME/GC-MS of ground PET pellets, preforms and bottles.

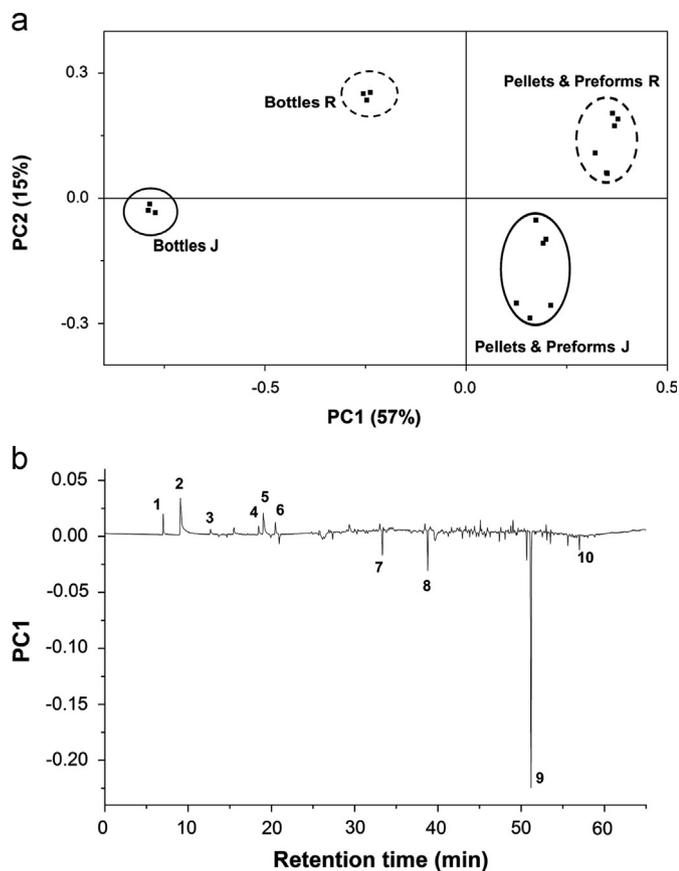


Fig. 3. Principal component projection plot of PC₁ and PC₂ scores (A) and loadings of PC₁ (B). (1): 2-methyl-1,3-dioxolane; (2): ethylene glycol; (3): toluene; (4): ethylbenzene; (5 and 6): xylene isomers; (7): nonanal; (8): decanal; (9): diethyl phthalate; and (10): diisobutyl phthalate.

separation of pellets and preforms from bottles along PC₁ and a differentiation between the two batches R and J along PC₂. In order to highlight the volatile compounds responsible for this discrimination, PC₁ loadings are represented in Fig. 3B.

This clear discrimination of pellets and preforms from bottles could be interpreted as a consequence of the loss (positive peaks in PC₁ loadings) of the more volatile compounds (2-methyl-1,3-dioxolane, ethylene glycol, toluene, ethylbenzene and xylene isomers) during the blowing step (preform for bottle transition). These NIAS, generated in PET pellets and preforms, as a result of degradations during processing, were lost due to their high volatility, through blowing, which takes place at high temperatures. In addition, the apparition (negative peaks in PC₁ loadings) of linear aldehydes (nonanal, decanal) and phthalates (diethyl phthalate, diisobutyl phthalate) in bottles also contributed, in a marked way, to the discrimination.

In fact, PCA gave valuable information about the discrimination between different samples. However, no specific information can be extracted since this technique is based on calculating orthogonal vectors that correspond to the maximum dispersion of the samples in the multidimensional space of the original variables. For this reason, the loadings vectors tend to be mixtures of the signals of all the NIAS that had an impact on this dispersion. ICA, which extracts statistically independent vectors, related to the pure 'source' signals, was therefore applied to the data set in order to obtain signals that are chemically easier to interpret.

3.2.2. Independent Components Analysis (ICA)

Independent Components Analysis with 5 Independent Components (ICs), as determined by ICA-by-Blocks, was applied to the TIC

chromatogram matrix. We present only the figures of the ICs corresponding to significant signals (Fig. 4). Each IC plot shows the scores values according to the corresponding IC. The same scores are represented in the three plots: the first one is labeled with the three repetitions done on each sample, the second, with the two batches (R and J) and the third, with the nature of the sample (pellets: G, preforms: P and bottles: B). The ICs signals are represented in the lower part of the same figure. These signals are directly related to signals of chemical compounds extracted from the mixture in the initial GC–MS fingerprints.

In the case of ICA, of the five independent components, three contained reliable information and thus the data set could be decomposed into three signals related to chemical compounds present in the initial mixture of signals. This fact appears clearly in IC₁ (Fig. 4A) which shows that bottles J are discriminated from the rest of the samples due to diethyl phthalate (DEP), which exists in large amounts in these bottles, while the discrimination of bottles R is slightly influenced by this phthalate. On the other hand, IC₂ (Fig. 4B) showed that the discrimination of bottles R along with bottles J is due to linear aldehydes (heptanal, nonanal and decanal). IC₅ (Fig. 4C) showed that ethylene glycol (EG) is responsible for the discrimination of pellets J. These interpretations were not clear in PCA and this shows the capacity of ICA to extract pure signals from mixed GC–MS signals and the specificity in the identification of NIAS responsible for the discrimination of each group of samples.

3.2.3. Multi-block data analysis

In order to extract additional information from the GC–MS data, CCSWA was applied using the ComDim implementation in the SAISIR toolbox [30]. This analysis was performed using 6 Common Components (CCs). Four of the 6 CCs contained relevant information. The scores of CC₁, CC₂, CC₄ and CC₆ are represented in Fig. 5. The same scores are represented in three plots. The first one is labeled with the batch types (R and J), the second with the nature of the sample (G: pellets, P: preforms and B: bottles) and the third with the three repetitions.

Looking at the scores of the first and the second CCs we can clearly see the discrimination of bottles of the two batches R and J from the rest of the samples (Fig. 5). In addition, CC₂ shows discrimination between the two batches of bottles (R and J). These interpretations were also clear in ICA and even in PCA. However, CC₄ and CC₆ demonstrate new discriminations which were not clear in either PCA or ICA.

In CC₄ (Fig. 5) we can notice a discrimination of preforms J from the rest of the samples. The values of the saliences corresponding to CC₄ (Fig. 6) show that the major ions influencing this discrimination are $m/z=191, 192, 206, 221, 277$ and 292 with saliences of more than 0.6. When we investigate the extracted ion chromatograms corresponding to the m/z 191, 192 and 206 for the J pellets we can clearly identify the NIAS responsible for this discrimination as 2,4-bis(1,1-dimethylethyl) phenol. In fact, the mass spectrum of this compound, under Electron Impact ionization (EI), presents the following m/z as its major fragmentations: 41, 57, 191, 192 and 206. This compound is a degradation product of the antioxidants Irgafos 168 and Irganox 1010 [31]. Ions corresponding to $m/z=221, 277$ and 292 were related to compounds which were difficult to identify, having low matching percentages.

CC₆ (Fig. 5) shows a discrimination of pellets R (positive scores) and preforms R (negative scores) from the rest of the samples. According to the saliences of CC₆ (Fig. 6), the data tables contributing to this discrimination correspond to $m/z=48, 91, 92, 106, 117, 118, 119, 120, 134$ and 272 (scores above 0.1). After the investigation of the extracted ion chromatograms corresponding

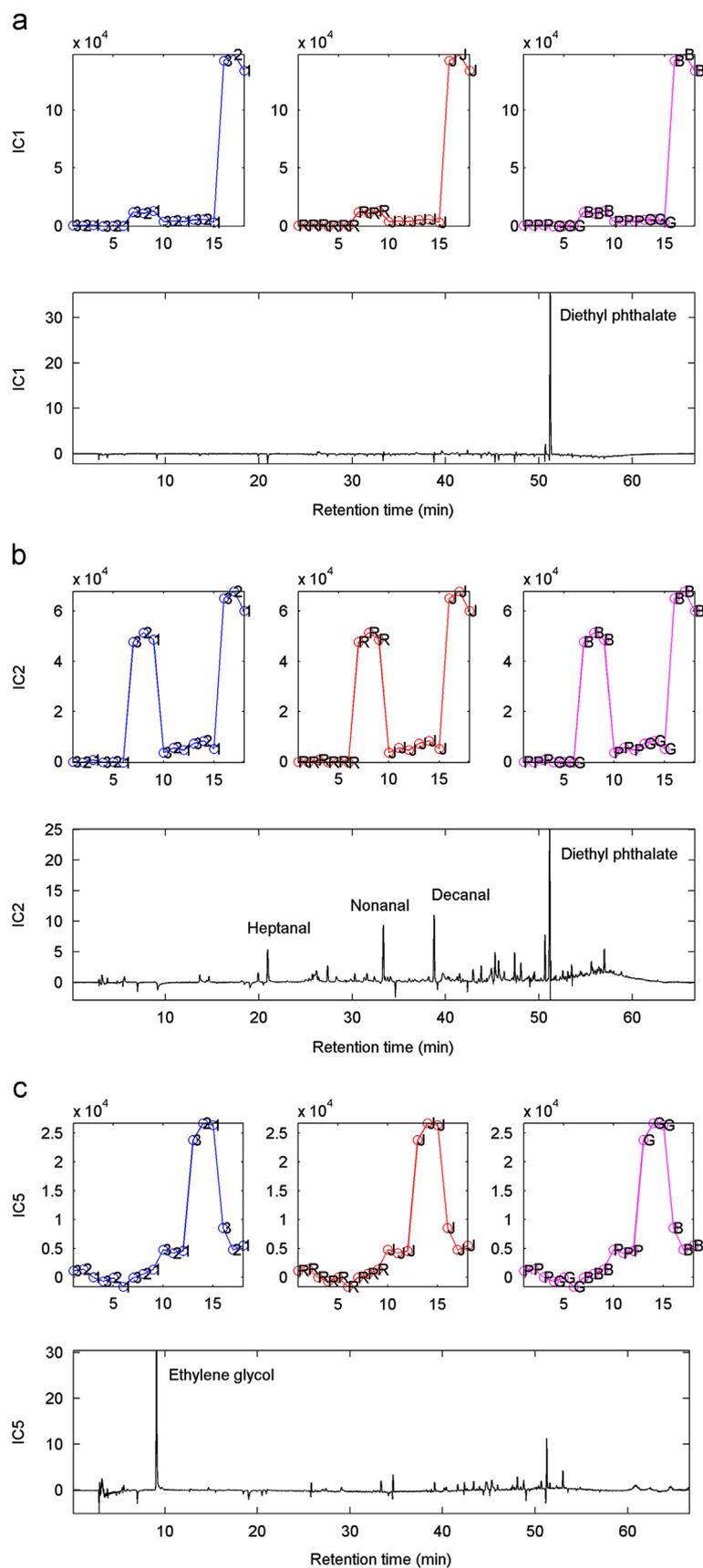


Fig. 4. Independent component projection plots of IC₁ (A), IC₂ (B) and IC₅ (C). Loadings are represented in the same figures.

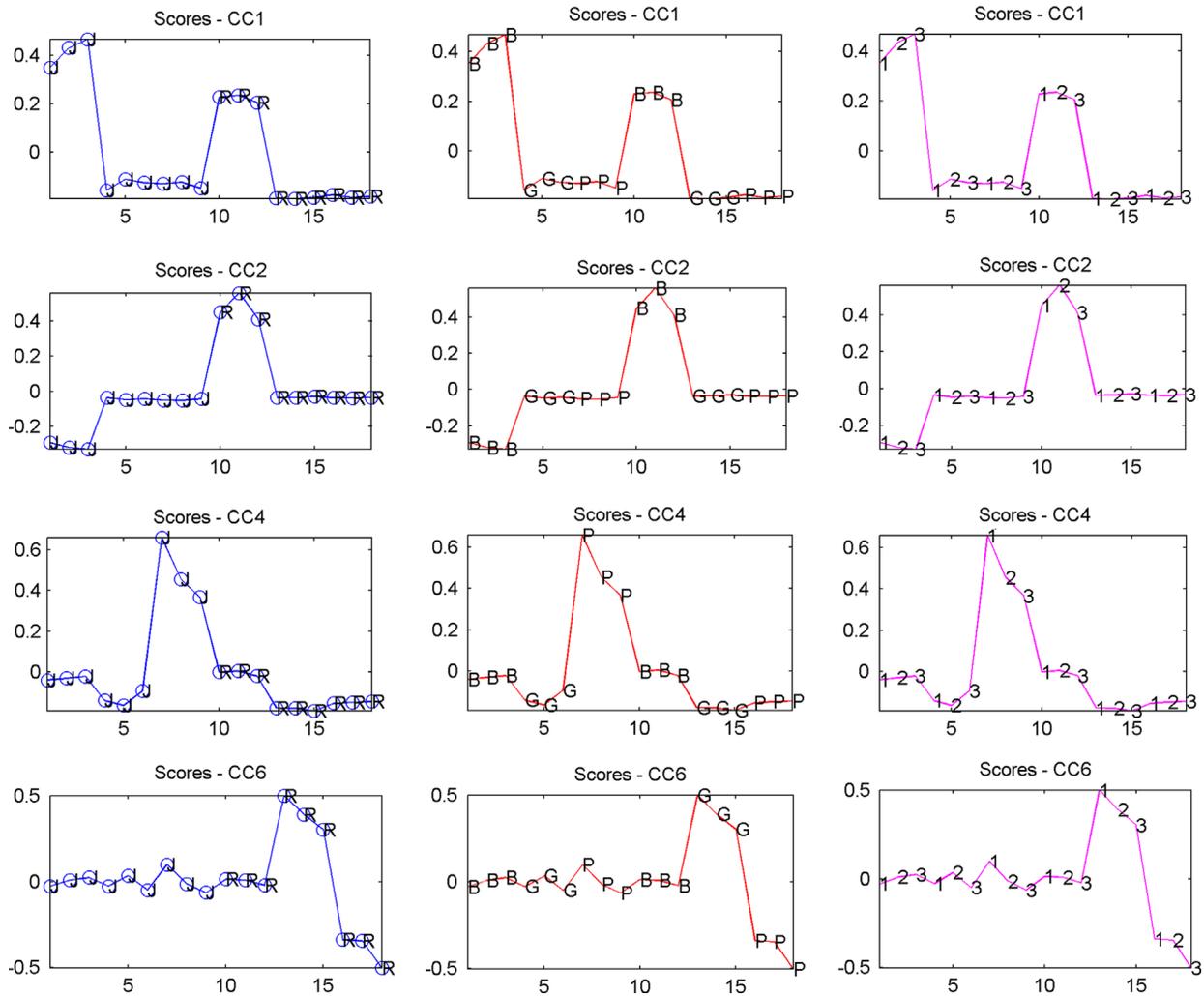


Fig. 5. CCSWA scores on CC₁, CC₂, CC₄ and CC₆ related to the batches types (R and J), the nature of the samples (G: pellets; P: preforms and B: bottles) and the repetitions ($n=3$).

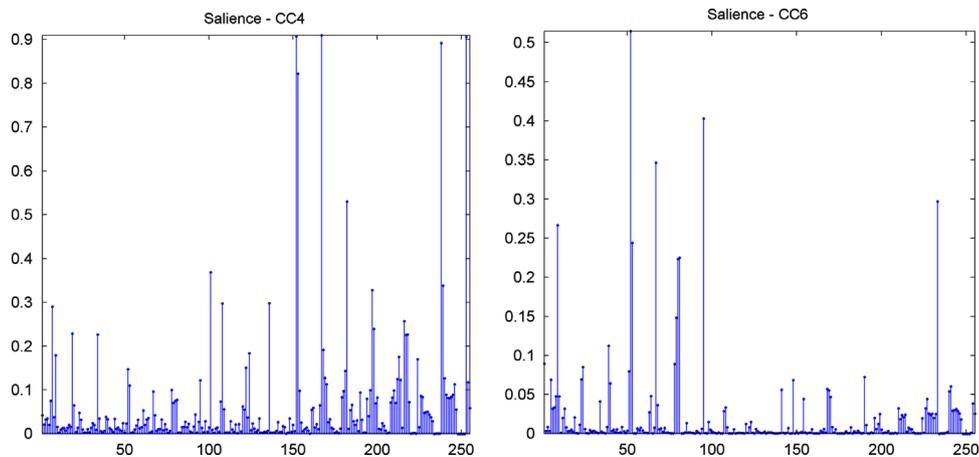


Fig. 6. Saliences corresponding to the 255 m/z according to CC₄ and CC₆.

to the selected m/z for pellets and preforms R, the following compounds were identified as responsible for the discriminations: 2-methyl-1,3-dioxolane ($m/z=48$); toluene, ethylbenzene and xylene isomers ($m/z=91, 92, 106$) and dichlorobenzene ($m/z=117, 118$) with a maximal contribution for compounds with an ion $m/z=91$ which could be toluene, ethylbenzene or xylene isomers.

3.3. Discussion about the origin of the discriminating compounds

The origin of the discriminating molecules in PET pellets, preforms and bottles is probably NIAS generated or introduced during the process. In our study, acetaldehyde, which is one of the main thermal degradation products of PET, was not identified but 2-methyl-1,3-dioxolane, which is the acetal formed by the reaction

of acetaldehyde and free ethylene glycol, is present, being an indicator of the initial amounts of acetaldehyde in PET [32]. Residual acetaldehyde is an important marker for the industry in the selection of PET grades. Removing acetaldehyde from PET is important as this aroma compound can migrate from the PET leading to sensorial deterioration of foods or beverages in contact. Acetaldehyde has a distinctive odor and taste and has a low sensory threshold level especially in mineral water where its migration is detectable at low concentrations of 10–20 ppb [33]. Acetaldehyde is generated during process and to reduce its concentration into the final resin, stripping process could be used after melt-phase polymerization [32]. However, our results showed that the blowing step could also contribute to lowering the level of acetaldehyde and its products in bottles.

Linear aldehydes may be thermo-oxidation products of polyethylene waxes used as lubricants in PET [16]. These molecules can easily migrate into food in contact with PET bottles and, like acetaldehyde, have a low sensory threshold level.

Ethylene glycol (EG) is a residual monomer as well as a degradation product of PET. Its presence in PET pellets depends on the polymerization conditions [10]. EG is generated by vinyl ester end group poly-condensation reactions; also by intermolecular and intra-molecular trans-esterification reactions between PET oligomers [34]. Toluene, ethylbenzene and xylene are thermal degradation products of PET samples subjected to high temperatures [11] similar to those used in the manufacturing process of the PET bottle.

The presence of phthalates (DEP, DIBP) in tested PET bottles is very controversial and many theories could be proposed to explain their presence. As seen above, the manufacture of PET bottles involves several steps, each with the potential for introducing contaminants. However polyethylene terephthalate (PET) is a semi-crystalline polymer belonging to the family of polyesters which has a glass transition around 75 °C. So during steps at ambient temperature, contamination by volatile compounds such as phthalates are not promoted as PET is vitreous where diffusion of organic compounds is very low [35]. In contrast, critical steps during process are steps which take place at temperatures higher than the glass transition, where diffusion of organic compounds is exacerbated. As a consequence, hazardous contamination may occur in PET processing during the blowing step which takes place at temperatures higher than the glass transition. Thus, the blowing step is the most critical one during the production process of a PET bottle leading to the loss of the more volatile compounds which may be beneficial by reducing the level of the more volatile NIAS such as 2-methyl-1,3-dioxolane (indicator of acetaldehyde) but in opposite could cause contamination by phthalates from external devices (pumping, tubing, purity of compressed air, etc.).

4. Conclusion

Three chemometric tools (PCA, ICA and CCSWA) were used in this study in order to identify NIAS in PET during the production process of a bottle. Samples consisted of PET pellets, preforms and bottles from two independent batches. A central composite design was carried out to optimize the HS-SPME of ground PET samples taking into account the major influential factors. Combining chemometrics with the data set obtained by the HS-SPME/GC-MS of PET samples proved to be very useful and fulfilled the aim of our study. The investigation of the scores and the loadings obtained in each chemometric tool used, enabled us to identify several NIAS responsible for the discriminations between the different samples and thus allowed us to understand some of the phenomena occurring during the production process of the PET bottle. Blowing appeared to be the

most critical step during processing leading to the loss of the more volatile compounds and introducing several contaminations, especially phthalates. This fact was highlighted in PCA, ICA and CCSWA through the discrimination of bottles from pellets and preforms. ICA showed more specific discriminations as the discrimination of bottles J due to DEP and pellets J due to EG. CCSWA applied on 3D data set, separated into blocks, highlighted discriminations of pellets and preforms R as well as preforms J, which were not clear in either PCA or ICA. All compounds responsible for the highlighted discriminations were NIAS generated during the process and introduced along with it. The results obtained by this combination of chemometric tools such as PCA, ICA and CCSWA along with HS-SPME/GC-MS data of polymer samples generated relevant information for the identification of NIAS during processing.

Acknowledgments

Authors would like to acknowledge the Lebanese National Council for Scientific Research and the Doctoral School of Science and Technology in the Lebanese University for their financial support to accomplish this work.

References

- [1] S.K. Pandey, K.H. Kim, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 74 (2011) 527–532.
- [2] F. Welle, *Resour., Conserv. Recycl.* 55 (2011) 865–875.
- [3] Commission regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come in contact with food. Official Journal of the European Commission.
- [4] J. Muncke, *J. Steroid Biochem. Mol. Biol.* 127 (2011) 118–127.
- [5] E. Canellas, P. Vera, C. Domeno, P. Alfaro, C. Nerin, *J. Chromatogr. A* 1235 (2012) 141–148.
- [6] S.M. Jickells, C. Crews, L. Castle, J. Gilbert, *Food Addit. Contam.* 7 (1990) 197–205.
- [7] F. Welle, F. Bayer, R. Franz, *Packag. Technol. Sci.* 25 (2012) 341–349.
- [8] R. Franz, F. Welle, Investigation of non-intentionally added substances (NIAS) in PET bottles and closures (Poster Presentation), in: Proceedings of the 4th International Symposium on Food Packaging, 19–21 November, 2008, Prague, Czech Republic.
- [9] D. Balafas, K.J. Shaw, F.B. Whitfield, *Food Chem.* 65 (1999) 279–287.
- [10] W. Romao, M.F. Franco, Y.E. Corilo, M.N. Eberlin, M.A.S. Spinacé, M.A.D. Paoli, *Polym. Degrad. Stab.* 94 (2009) 1849–1859.
- [11] M. Dzięcioł, J. Trzeczyszynski, *J. Appl. Polym. Sci.* 81 (2001) 3064–3068.
- [12] S.V. Leivadara, A.D. Nikolaou, T.D. Lekkas, *Food Chem.* 108 (2008) 277–286.
- [13] D. Amiridou, D. Voutsas, *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 281–286.
- [14] X.L. Cao, *J. Chromatogr. A* 1178 (2008) 231–238.
- [15] C. Bach, X. Dauchy, M.C. Chagnon, S. Etienne, *Water Res.* 46 (2012) 571–583.
- [16] V. Ducruet, O. Vitrac, P. Saillard, E. Guichard, A. Feigenbaum, N. Fournier, *Food Addit. Contam.* 24 (2007) 1306–1317.
- [17] K. Grob, J. Stocker, R. Colwell, *Food Control* 20 (2009) 476–482.
- [18] J.M. Bosque-Sendra, L. Cuadros-Rodriguez, C. Ruiz-Samblasa, A. Paulina de la Matab, *Anal. Chim. Acta* 724 (2012) 1–11.
- [19] Y. Vander Heyden, C. Perrin, D.L. Massart, Optimization strategies for HPLC and CZE, *Handbook of Analytical Separations, Volume 1, Separation Methods in Drug Synthesis and Purification*, Elsevier, Amsterdam, 163.
- [20] D.L. Massart, B.G.M. Vandeginste, L.M.C. Buydens, S. De Jong, P.J. Lewi, J. Smeyers-Verbeke, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, Elsevier, Amsterdam, 1997.
- [21] D.C. Montgomery, *Design and Analysis of Experiments*, 4th ed., John Wiley, New York, 1997.
- [22] M.A. Bezerra, R.E. Santelli, E.P. Oliveira, L.S. Villar, L.A. Escalera, *Talanta* 76 (2008) 965–977.
- [23] E.C. Shin, B.D. Craft, R.B. Pegg, R.D. Phillips, R.R. Eitenmiller, *Food Chem.* 119 (2010) 1262–1270.
- [24] C.B.Y. Cordella, T. Tekye, D.N. Rutledge, R. Leardi, *Talanta* 88 (2012) 358–368.
- [25] G. Wang, Q. Ding, Z. Hou, *Trends Anal. Chem.* 27 (2008) 368–376.
- [26] J.F. Cardoso, A. Souloumiciac, *IEE Proc.-F* 140 (6) (1993) 362–370.
- [27] F. Ammari, C.B.Y. Cordella, N. Boughanmi, D.N. Rutledge, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 113 (2012) 32–42.
- [28] D. Jouan-Rimbaud Bouveresse, A. Moya-González, F. Ammari, D.N. Rutledge, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 112 (2012) 24–32.
- [29] G. Mazerolles, M. Hanafi, E. Dufour, D. Bertrand, E.M. Qannari, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 81 (2006) 41–49.
- [30] Dominique Bertrand, Christophe Cordella, SAISIR package. Free toolbox for chemometrics in the Matlab, Octave or Scilab environments, 2011. Available from: (http://www.chimometrie.fr/saisir_webpage.html).

- [31] J. Alin, M. Hakkarainem, *Polym. Degrad. Stab.* 97 (2012) 1387–1395.
- [32] S.R. Kesaboina, A.L. Elizabeth, S.A. Jabarin, *Polym. Eng. Sci.* 52 (2012) 1271–1283.
- [33] K.E. Özlem, *Int. J. Food Sci. Technol.* 43 (2008) 333–338.
- [34] J.D. Badía, E. Strömberg, A. Ribes-Greus, S. Karlsson, *Anal. Chim. Acta* 692 (2011) 85–95.
- [35] P.Y. Pennarun, P. Dole, A. Feigenbaum, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 2845–2858.

ANNEXE 6

Kassouf et al. *Waste management*, 2014



Rapid discrimination of plastic packaging materials using MIR spectroscopy coupled with independent components analysis (ICA)



Amine Kassouf^{a,b,c}, Jacqueline Maalouly^a, Douglas N. Rutledge^{b,c}, Hanna Chebib^a, Violette Ducruet^{b,c,*}

^a ER004 “Lebanese Food Packaging”, Faculty of Sciences II, Lebanese University, 90656 Jdeideth El Matn, Fanar, Lebanon

^b INRA, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 Avenue des Olympiades, 91300 Massy, France

^c AgroParisTech, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 December 2013

Accepted 16 June 2014

Available online 11 July 2014

Keywords:

Plastic packaging

Poly lactide (PLA)

Mid-infrared spectroscopy (MIR)

Independent components analysis (ICA)

Recycling

ABSTRACT

Plastic packaging wastes increased considerably in recent decades, raising a major and serious public concern on political, economical and environmental levels. Dealing with this kind of problems is generally done by landfilling and energy recovery. However, these two methods are becoming more and more expensive, hazardous to the public health and the environment. Therefore, recycling is gaining worldwide consideration as a solution to decrease the growing volume of plastic packaging wastes and simultaneously reduce the consumption of oil required to produce virgin resin. Nevertheless, a major shortage is encountered in recycling which is related to the sorting of plastic wastes. In this paper, a feasibility study was performed in order to test the potential of an innovative approach combining mid infrared (MIR) spectroscopy with independent components analysis (ICA), as a simple and fast approach which could achieve high separation rates. This approach (MIR-ICA) gave 100% discrimination rates in the separation of all studied plastics: polyethylene terephthalate (PET), polyethylene (PE), polypropylene (PP), polystyrene (PS) and poly lactide (PLA). In addition, some more specific discriminations were obtained separating plastic materials belonging to the same polymer family e.g. high density polyethylene (HDPE) from low density polyethylene (LDPE). High discrimination rates were obtained despite the heterogeneity among samples especially differences in colors, thicknesses and surface textures. The reproducibility of the proposed approach was also tested using two spectrometers with considerable differences in their sensitivities. Discrimination rates were not affected proving that the developed approach could be extrapolated to different spectrometers. MIR combined with ICA is a promising tool for plastic waste separation that can help improve performance in this field; however further technological improvements and developments are required before it can be applied at an industrial level given that all tests presented here were performed under laboratory conditions.

© 2014 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In today's world, plastics have become an essential part of everyday life. Therefore, a considerable growth has been observed in their use in almost every aspect of modern life, leading to an increase in the world plastics production from 1.7 Mtonnes in 1950 to approximately 280 Mtonnes in 2011 (PlasticsEurope, 2012). Plastics cover a large and varied range of uses; packaging represents the largest segment with more than 39% of the overall

demand followed by building and construction (20.5%), automotive (8.3%), electrical and electronic equipments (5.4%) and others (26.4%) (PlasticsEurope, 2012). Different types of plastics with a variety of grades are used in order to fulfill the required specifications for each application. In the plastic packaging industry, four polymers stand out in terms of their market share and are: polyethylene as low-density polyethylene (LDPE) and high-density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP), polyethylene terephthalate (PET) and polystyrene (PS). In addition to these four petro-based polymers, poly lactide (PLA), a new bio-based material, is becoming widely used and represents an interesting alternative to PET.

This diversity in plastic materials, together with their outstanding properties, led to an uncontrolled growth in production generating large amounts of plastic wastes. Post-consumer plastic waste generation raises a serious problem and presents a series of

* Corresponding author at: INRA, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 Avenue des Olympiades, 91300 Massy, France. Tel.: +33 169935047; fax: +33 169935044.

E-mail addresses: amine.kassouf@agroparistech.fr (A. Kassouf), j_maalouly@hotmail.com (J. Maalouly), douglas.rutledge@agroparistech.fr (D.N. Rutledge), hchebib@hotmail.com (H. Chebib), violette.ducruet@agroparistech.fr (V. Ducruet).

challenges for industrialized nations on political, economical and environmental levels. A breakdown of plastic post-consumers wastes shows that the main source of plastic wastes has its origin in the field of packaging (Bezati et al., 2011).

Currently, three main waste management methods are applied in order to reduce the growing waste volumes: landfilling, energy recovery and materials recycling. Landfilling is becoming more and more difficult because of the growing public awareness and more expensive because availability of locations suitable for such purpose is declining (Dodbiba and Fujita, 2004). Moreover, the energetic recovery of plastic wastes is achieved mostly through simple options such as incineration which may cause the emission of harmful gases as well as the generation of toxic fly and bottom ash that contain lead and cadmium (Bezati et al., 2011; Dodbiba and Fujita, 2004), hazardous to human health and the environment. In this context, recycling is becoming the most attractive alternative in order to decrease the growing volume of plastic packaging wastes and to reduce energy consumption. According to the Bureau of International Recycling (BIR, 2013), there is an 80–90% reduction in energy consumption by producing recycled plastic compared to producing plastic from virgin materials. Moreover, the European Commission directive 94/62/EC (1994) urged the promotion of packaging wastes recycling as a solution to reduce the impact of post-consumer products and to improve plastics end-of-life management. According to the European Environment Agency (EEA No 8/2011), recycling could also create more jobs and higher income levels than landfilling or incinerating wastes, meeting the EU policies that aim to increase recycling rates.

Recycling processes for waste plastics are classified into two categories: mechanical and feedstock recycling (EC No 282/2008). Using mechanical recycling, waste plastics are recycled into new raw materials through processes based on physical phenomena (Beigbeder et al., 2013). Feedstock recycling consists in cracking and depolymerizing plastic wastes to obtain a series of petrochemical products or monomers which can be used in petrochemical productions (Aguado et al., 2007). However, this approach is relatively complex and expensive in comparison with mechanical recycling which uses less energy and has a smaller environmental impact (Dodbiba and Fujita, 2004).

Nevertheless, a major problem is encountered in mechanical recycling which is related to the sorting of plastic wastes. In fact, recycling requires the separation of materials appearing in a mass of wastes of heterogeneous composition and characteristics, into single, almost pure, component/material streams (Carvalho et al., 2007). The presence of impurities in the polymers due to poor sorting induces a quality deterioration of the new recycled material, impacts its performances (Maris et al., 2012) and, in some cases, makes the reprocessed plastic unfit for use (EC, News Alert Issue 152, 2009). Yet, this separation may not be simple since plastics could have similar physico-chemical properties. Hence, suitable and low costs strategies are needed for a fast sorting of plastics in order to provide an efficient recycling of plastic wastes as well as an economically viable process maintaining a low cost of recycled plastic able to compete with virgin resins.

Recycled plastics could find numerous applications in construction, landscaping, textile fiber/clothing, urban furniture etc. However, their use as food contact materials is strictly regulated and must comply with the European Commission regulation (EC) No 282/2008. According to this regulation and in order to ensure the safety of recycled plastic materials, three characteristics must be combined: the quality of plastic input (collected and sorted post-use plastic materials used as input into the recycling process), the sorting efficiency and the effectiveness of the recycling process. Once again, we can notice the importance of the sorting step in the recycling process of plastics which is crucial not only from a

technological point of view but also in a safety compliance assessment of recycled plastics intended to come into contact with food.

Several techniques have been investigated for the fast separation and identification of plastic packaging wastes prior to the recycling step. Density separations (Carvalho et al., 2007; Pongstabodee et al., 2008) and froth flotation (Carvalho et al., 2010) were studied in order to produce PET (density = 1.38 g cm³) cleaned from PS and PVC (densities also higher than 1) as well as to separate the constituents of a mixture of post-consumer plastics: PET, HDPE, polyvinylchloride (PVC), PP, PS and acrylonitrile-butadiene-styrene copolymers (ABS). In most cases, these processes are slow and do not provide high purity polymer streams (Bezati et al., 2011). Electrostatic techniques were also studied for the sorting of waste packaging materials. In this case, plastic packagings are streamed into their polymer groups using a series of tribo-electric probes (Hearn and Ballard, 2005). This sorting technique suffers from several drawbacks: it is extremely sensitive to the change of ambient humidity; it can only be effective for separating binary mixtures of plastics; it is necessary to minimize surface contaminations in order to get a consistent and reliable charging efficiency as well as a good separation efficiency (Wu et al., 2013). Direct identification of polymers is frequently applied for plastic separation and several spectroscopic techniques are used for this purpose: X-ray fluorescence combined with fluorescent tracers incorporated into polymers (Beig Bezati et al., 2011, 2010), plasma spectroscopy (Anzano et al., 2006; Banaee and Tavassoli, 2012; Barbier et al., 2013), hyperspectral imaging (Hu et al., 2013; Ulrici et al., 2013), visible reflectance spectroscopy (Safavi et al., 2010) and Raman spectroscopy (Allen et al., 1999). Infrared spectroscopy is a non destructive, accessible, low cost and fast technique which is commonly used for automatic sorting of plastic wastes (Beigbeder et al., 2013; Tachwali et al., 2007; Taurino et al., 2010). Mainly Near-infrared (wavelengths between 0.8 μm and 2.5 μm) technologies are used in plastic recycling facilities all over the world due to numerous advantages enabling rapid and reliable identification of plastics. However, it is not applicable to identify black plastics colored using carbon black pigments, such as those used for mulching and in some plastic packaging (PET and PP food trays), since the radiation is totally absorbed by this kind of materials. Mid-infrared spectroscopy (wavelengths between 2.5 μm and 25 μm) provides a solution for this problem as well as a reliable technique for sorting of plastic packaging wastes.

Combining chemometrics with a spectroscopic technique for the identification of polymers is very useful for a reliable, automated and fast separation of plastics. For instance, Banaee and Tavassoli (2012) used laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with discriminant function analysis (DFA) to discriminate between polymers. Ulrici et al. (2013) used hyperspectral imaging with partial least squares-discriminant analysis (PLS-DA) to separate PLA from PET. Principal components analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) were also reported in the literature as multivariate data analysis methods able to discriminate between polyethylene (PE), polystyrene (PS), polypropylene (PP) and polyethylene terephthalate (PET) samples (Anzano et al., 2011; Hu et al., 2013).

In this paper, a feasibility study was performed combining MIR spectroscopy with independent components analysis (ICA) in order to define a new method that can be implemented, after further technological developments, for the sorting of conventional polymers (HDPE, LDPE, PP, PS, PET and PLA) widely used in the plastic packaging industry. It is true that NIR has the advantage of faster acquisition than MIR; however, the use of MIR could be useful to overcome the problem of black plastics when using NIR and to provide higher sorting efficiencies. Moreover, qualitative information could be obtained when using MIR related to the degree of crystallinity of polymers, additives incorporated into the polymers, their

aging state etc. The originality of this work lies in the combination of MIR spectra and ICA in order to achieve an in depth study of spectra allowing a high separation efficiency among the studied plastics.

2. Materials and methods

2.1. Packaging samples

Four petro-based polymers, which have the highest levels of use in the packaging industry, were selected for this study. These polymers are polyethylene terephthalate (PET), polyethylene as high density polyethylene (HDPE) and low density polyethylene (LDPE), polypropylene (PP) and polystyrene (PS). Polylactide (PLA), a new biobased polymer which is gaining worldwide consideration in the packaging industry, was also chosen along with these conventional polymers. Selected packaging samples were virgin materials collected directly from the market as well as from industrial plants along with control films (Goodfellow, Cambridge, United Kingdom). The sample collection (39 samples in total) consisted of films, cups, trays (or tray portions e.g. bottom and/or cover of the trays), bags, boxes and bottles with different colors, thicknesses and surface textures. Table 1 shows the analyzed samples, their colors, applications and types of polymer.

2.2. Mid-infrared spectral acquisition

No sample preparation was necessary. In a few cases, plastic packaging samples were cut in order to facilitate the spectral acquisition. Mid infrared spectra were acquired on two separate Fourier transformed mid-infrared (MIR) spectrometers: a Bruker Vector 33 spectrometer (Bruker Optics GmbH) using a Golden Gate Attenuated Total Reflectance (ATR) unit (Specac, United Kingdom) with a single reflection diamond crystal and a Bomem MB100 spectrometer (ABB Bomem, Quebec City, Que., Canada) using a Pike Miracle ATR (Cottonwood Dr, Madison, USA) accessory equipped with a single reflection diamond crystal. Two spectrometers were considered in this study in order to evaluate whether the developed approach could be extrapolated to several spectrometers despite the variability among instruments. All spectra were recorded from 4000 cm^{-1} to 600 cm^{-1} with 32 co-added scans per sample at a spectral resolution of 2 cm^{-1} . Air was taken as reference for background spectra. Data was recorded as absorbance values. Six consecutive replicate measurements were collected for each sample giving a total of $39 \times 6 = 234$ spectra for each spectrometer.

2.3. Independent components analysis (ICA)

Independent components analysis (ICA) is becoming a method of choice in several scientific domains and in particular in the plastic packaging sector (Kassouf et al., 2013; Maalouly et al., 2013). Its

aim is to recover pure source signals from a set of observed mixture signals, thereby allowing a reliable analysis of multi-dimensional and correlated data sets. In the present case, by using ICA, the aim is to recover the pure source signals corresponding to each of the five studied polymers and thus try to maximize the separation rates among the studied plastic packagings.

2.3.1. Theoretical background

ICA is a method of blind source separation (BBS). It aims to extract independent source signals from a set of signals where they are mixed in unknown proportions, by looking for a linear transformation that maximizes the statistical independence of the components. The estimated independent components (ICs) are often closely related to the spectral profiles of the individual chemical components in the initial mixture and thus chemically interpretable (Wang et al., 2008).

Given that the observed signals are organized into a data matrix \mathbf{X} ($\mathbf{s} \times \mathbf{v}$) where \mathbf{s} are the samples corresponding to the rows of \mathbf{X} and \mathbf{v} the variables corresponding to the columns, the general model of ICA can be described as

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} \cdot \mathbf{S}$$

where \mathbf{A} is the matrix of pure signals proportions (the *mixing matrix*) and \mathbf{S} the matrix of pure source signals (the ICs). The objective of ICA is to estimate a *demixing matrix*, $\mathbf{W} = \mathbf{A}^{-1}$, so that the pure source signals (the rows of matrix \mathbf{S}) may be recovered from the matrix of the measured signals (matrix \mathbf{X}) by

$$\mathbf{S} = \mathbf{W} \cdot \mathbf{X}$$

In other terms, the objective of ICA is to calculate \mathbf{W} knowing only \mathbf{X} . In this study, the Joint Approximate Diagonalization of Eigenmatrices (JADE) algorithm was used to calculate \mathbf{W} . JADE aims to extract independent non-Gaussian sources from signal mixtures with Gaussian noise. It is based on the construction of a fourth-order cumulants tensor array from the data (Rutledge and Jouan-Rimbaud Bouveresse, 2013).

2.3.2. Data preprocessing and ICA on MIR spectra

In this study, ICA was carried out using the full spectral fingerprint ($4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$), equivalent to 3526 points or variables. Spectra were exported in ASCII format in order to build the data matrix of 234 spectra \times 3526 variables. The two matrices, gathering the spectra recorded on the two spectrometers, were then merged to give a matrix of 468 spectra \times 3526 variables (matrix \mathbf{X} , cf. Section 2.3.1). This merging was carried out in order to compare results obtained by the two spectrometers and to visualize differences in case they exist. In order to reduce the differences in the global intensities of the signals, the \mathbf{X} matrix was subjected to a standard normal variates (SNV) transformation. Each of the 468 spectra were centered and then scaled by dividing by their standard deviations (Zeaier and Rutledge, 2009). The ICA-by-blocks procedure (Jouan-Rimbaud Bouveresse et al., 2012) was used to calculate the optimal number of independent components (ICs). All pretreatments and chemometric applications were performed using Matlab software R2011b (The MathWorks, Natick, USA). A simplified summary of the complete methodology is represented in Fig. 1.

3. Results and discussions

Fig. 2 shows the overlay plot of the 468 mid-infrared spectra after SNV transformation. ICA was carried out on this (468×3526) data matrix combining the total spectral fingerprints of the 6 repetitions on the 39 samples analyzed using the two spectrometers. After applying the ICA-by-blocks procedure, 28

Table 1
Analyzed plastic packaging samples.

Polymer	Number of samples	Description and field of application
HDPE	2	Cream container (white); goodfellow film
LDPE	4	Freezer bags; goodfellow films
PET	6	Water bottles; carbonated beverages bottles; trays; goodfellow films
PLA	18	Cups; trays; films
PP	5	Cups (white); halva containers (white); trays + covers (black); boxes; goodfellow films
PS	4	Cups (dark brown); cups and trays (expanded PS)

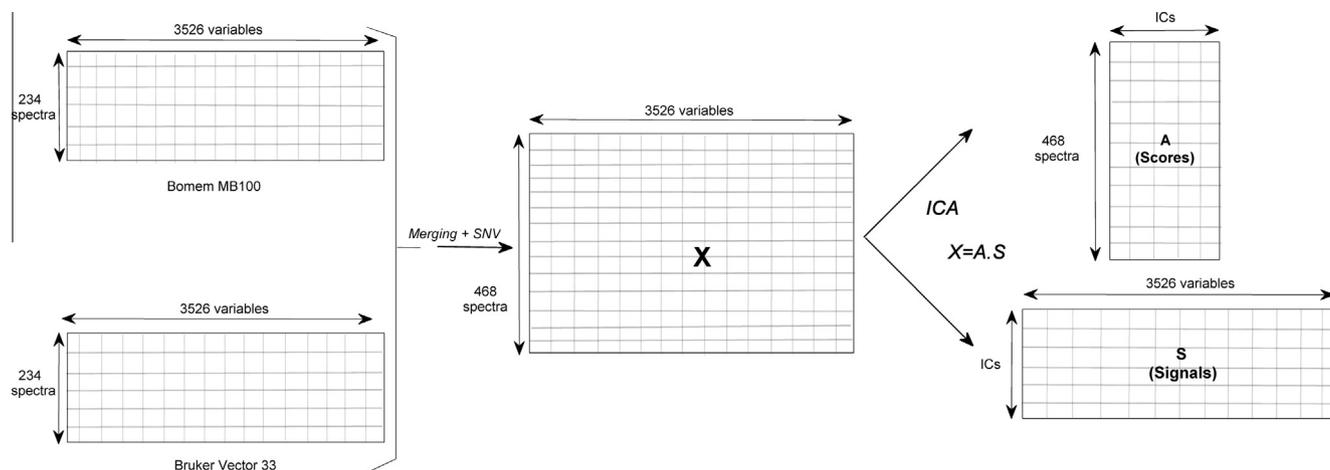


Fig. 1. Graphical representation of the MIR/ICA methodology.

independent components (ICs) were selected for this study indicating the presence of 28 sources of variability in our data set which could contain valuable sources of information. Among the 28 extracted ICs, only ICs representing reliable information will be discussed, in relation to the main objective of this study, which is the discrimination between plastic packaging materials. Other ICs contained additional information; however, these extracted signals were not of interest for this study.

In fact, five ICs were able to discriminate, individually, the samples belonging to each of the five types of polymers. These independent components are IC5, IC10, IC12, IC15 and IC21; illustrated in Figs. 3–7. Each IC plot consists of two figures; in the first one, the extracted source signals, which are related to the MIR spectra of the samples, are represented. The second figure is the corresponding 'scores' plot of the 468 spectra which will show the discriminations of each of the polymers studied. The 468 spectra corresponding to the 39 samples are represented in two packs, identified by two arrows and corresponding to the same samples analyzed using the two spectrometers: Bomem MB100 and Bruker/Vector 33.

In Fig. 3, IC5 shows clearly the discrimination of PS samples. Looking at the extracted source signal, it can be seen that this discrimination is due to the absorption band at 697 cm^{-1} related to out of plane bend of aromatic C–H in a monosubstituted phenyl ring (Chércoles Asensio et al., 2009). In the case of this discrimination, ICA was able to extract a very specific signal related to PS and

thus assured very high discrimination specificity. Moreover, in the case of samples analyzed on the Bruker/Vector 33 spectrometer, it can be seen that there is a discrimination between high impact (HIPS) and expanded (EPS) polystyrene samples and even between samples of different applications (cups and trays) (Fig. 3). This specific information, extracted from samples analyzed on the Bruker/Vector 33 spectrometer, could be related to the higher sensitivity of that spectrometer, in comparison with the Bomem/MB100.

The use of PLA, as an alternative to PET, in the plastic packaging domain is continuously increasing. This is due, among other things, to the fact that PLA has similar appearance as well as a density (density = 1.25 g cm^{-3}) close to that of PET (density = 1.38 g cm^{-3}) (Ulrici et al., 2013). However, these similarities pose serious problems to the recycling streams of these two polymers. In fact, the presence of small amounts of PLA i.e. 5 wt% in the PET recycling stream, significantly affects the post-consumer recycling process and could impact the mechanical properties, viscosity, crystallinity and thermal stability of recycled post-consumer PET (La Mantia et al., 2011).

The developed approach allowed a clear discrimination between PET and PLA samples which were discriminated, among all plastic packaging samples, by IC10 (Fig. 4) and IC21 (Fig. 5), respectively. After the investigation of the extracted source signals of these two ICs, it can be seen that this discrimination is mainly due to the C=O stretching band in the ester group which occurs at 1745 cm^{-1} in the case of PLA and at 1712 cm^{-1} in the case of

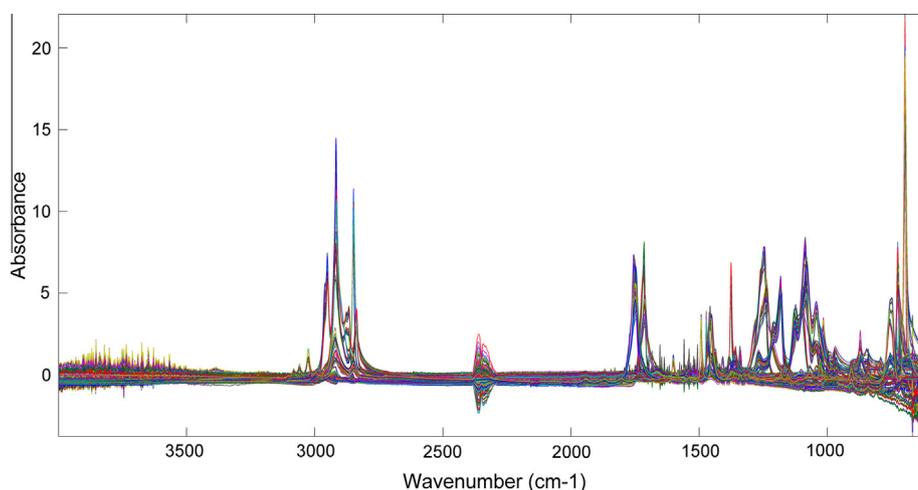


Fig. 2. Overlay plot of the MIR spectra obtained for all plastic packaging samples after SNV transformation.

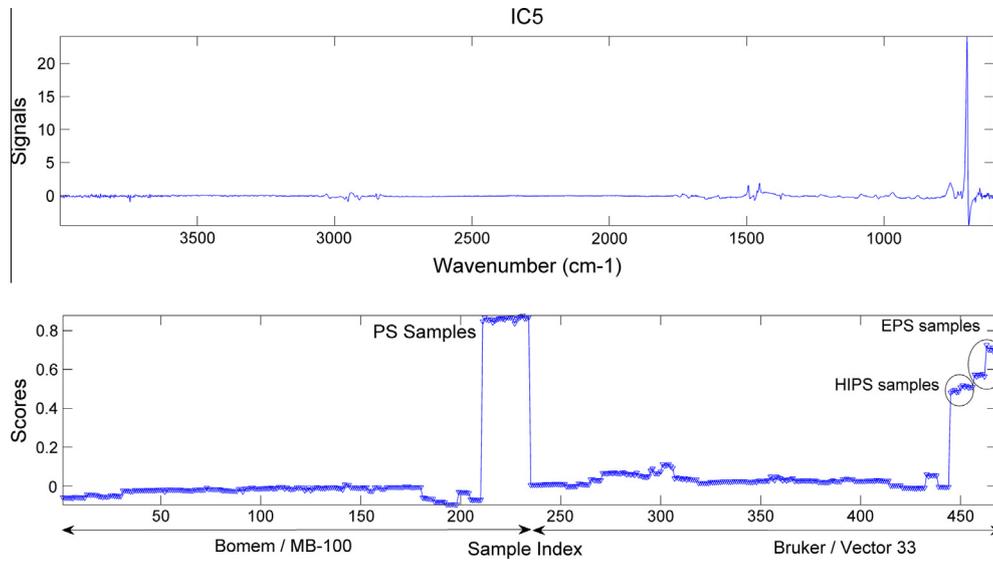


Fig. 3. Independent component projection plot of IC5 showing the discrimination of PS samples. Extracted signals are represented in the same figure.

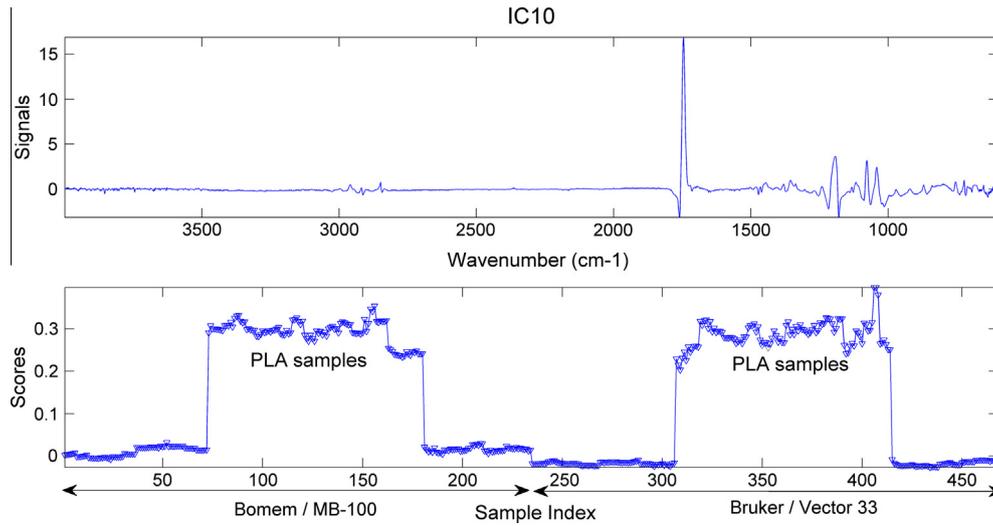


Fig. 4. Independent component projection plot of IC10 showing the discrimination of PLA samples. Extracted signals are represented in the same figure.

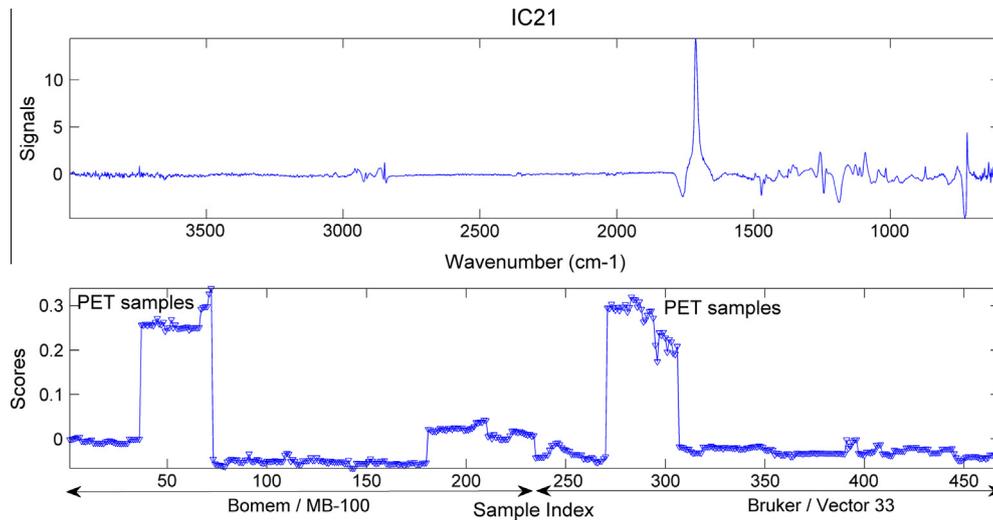


Fig. 5. Independent component projection plot of IC21 showing the discrimination of PET samples. Extracted signals are represented in the same figure.

Table 2
MIR absorption bands responsible for the discrimination of PLA and PET samples.

Polymer	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
PLA	1745	–C=O carbonyl stretching
	1192, 1078	–C–O– stretching
	1041	–OH bend
PET	1712	–C=O carbonyl stretching
	1257	C–C(O)–O stretching
	1093	–O–C– stretching
	719	C–H aromatic ring wagging

PET. Additional absorption bands contributed also to this discrimination. Table 2 summarizes the main absorption bands contributing to the discrimination of PLA and PET samples along with their assignments (Auras et al., 2004; Chércoles Asensio et al., 2009).

Polyolefins are one of the polymer families that must be recycled in priority since their demands and applications are high in all industrial sectors, in particular for commodity applications. Despite their very similar chemical structures, PP and PE (HDPE and LDPE) need to be separated prior to the recycling process. In fact, processing a mixture of polyolefins induces a deterioration

of the physical properties of the processed blend (Hu et al., 2013). In addition, according to the commission regulation EU No 282/2008, polyolefins needs to be sorted with a 100% sorting efficiency in order to ensure safe recycled plastics.

The developed approach, combining MIR spectroscopy with ICA, was able to ensure this discrimination. PP and PE samples were discriminated, among all plastic packaging samples, according to IC12 (Fig. 6) and IC15 (Fig. 7), respectively. Several absorption bands, characteristic of each of the two polymers, were present in the source signals of the two ICs and are summarized in table 3 (Luijsterburg and Goossens, 2013). The extracted source signal of IC15 shows positive and negative absorption bands. Given that PE samples are discriminated by both of the two spectrometers separately, positive absorption bands were responsible for the discrimination of PE samples with the highest scores and which are HDPE samples. Negative bands were responsible for the discrimination of samples with lower scores and which are LDPE samples. Scores of PE samples discriminated by the Bomem/MB100 spectrometer were slightly lower than those discriminated by the Bruker/Vector 33. This could be due to the lower sensitivity of the Bomem/MB100 related to the MIR signal extracted by IC15. Comparing wavenum-

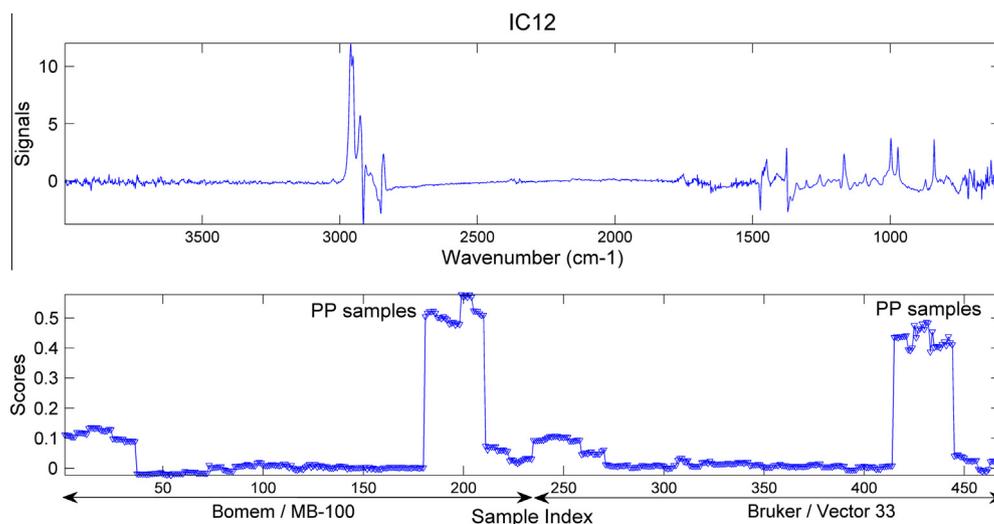


Fig. 6. Independent component projection plot of IC12 showing the discrimination of PP samples. Extracted signals are represented in the same figure.

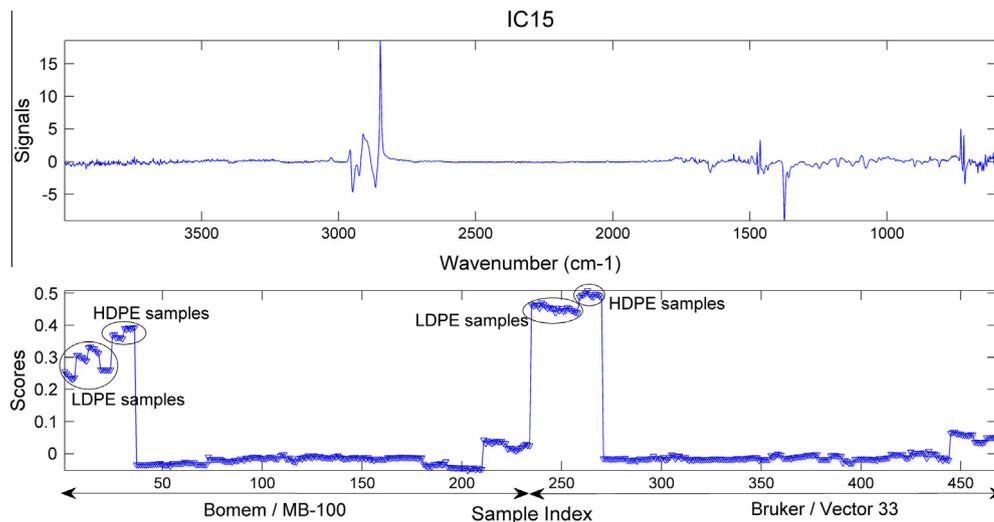


Fig. 7. Independent component projection plot of IC15 showing the discrimination of PE (HDPE and LDPE) samples. Extracted signals are represented in the same figure.

Table 3
MIR absorption bands responsible for the discrimination of PP and PE (HDPE and LDPE) samples.

Polymer	Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
PP	2961–2952–2926/2842	C–H asym./sym. Stretching (–CH ₃ and –CH ₂)
	1377	Methyl C–H sym. bend
	1168	–CH ₃ rocking
	998	–CH ₂ – wagging
	972	C–C stretching
	841	–CH ₂ – rocking
HDPE	2910/2848	Methylene C–H asym./sym. Stretching
	1463	C–H sym. in plane bend
	730–719	Methylene (<i>n</i> > 6) C–H rocking
LDPE	2915	Methylene C–H asym. Stretching
	1375	C–H sym. in plane bend
	717	Methylene (<i>n</i> > 6) C–H rocking

ber values corresponding to these positive and negative absorption bands with wavenumbers from the literature (Chércoles Asensio et al., 2009), it is confirmed that they correspond to HDPE and LDPE, which validates the discrimination obtained in IC15.

Looking at these five ICs, which were able to discriminate the five groups of plastic packaging materials, it is clear that the same discriminations efficiencies are obtained when using the two different FTIR spectrometers: the Bomem MB100 and the Bruker/Vektor 33. Testing the reproducibility of a developed approach should be performed using a larger number of spectrometers and varying more acquisition conditions. However, the test performed in this study gave a clear assessment of the reproducibility of the developed approach, though the spectrometers used have considerable differences in their sensitivity. In other words, the quality of the discrimination is only related to the polymer type despite all conditions related to the sample itself and to the acquisition method.

In addition to the reproducibility test and in all cases, 100% discrimination efficiencies were obtained regardless of the spectrometer used and the physical characteristics of the studied samples (color, thickness and surface texture) and with minor data handling (taking into account the total spectral fingerprint). In fact, this heterogeneity between the analyzed samples did not impact their discrimination and separation into five groups corresponding to the five polymers. No major dispersions were noted in the scores when ICA was able to discriminate each of the five polymers, emphasizing the ability of the developed approach to separate plastic packaging samples based on specific extracted signals related to the MIR spectrum of the considered polymer, despite its physical properties.

4. Conclusion

This paper presents the results of a feasibility study on the discrimination of five types of polymers widely used in the plastic packaging industry. The combination of independent components analysis (ICA) and MIR spectroscopy proved to be very useful for the tested discriminations, and in a very simple and rapid way. Among the extracted independent components (ICs), five ICs were able to discriminate the five plastic packaging materials studied (PE, PET, PP, PS and PLA). Specific source signals, related to the MIR spectrum of each polymer, were extracted and interpreted since they were responsible for the discriminations obtained. Some more specific discriminations were also obtained separating HDPE from LDPE and HIPS from EPS. Despite performing the analyses using two spectrometers differing in their sensitivity, it was possible to obtain the same discrimination efficiencies. This approach could easily find applications in the sorting of plastic waste materials prior to recycling because it managed to discriminate samples belonging to five different polymers regardless of the spectrometer

used and despite differences in colors, thicknesses and surface textures. In this feasibility study, samples were analyzed using a single reflection monolithic diamond ATR accessory. ATR would have to be replaced by a non-contact MIR sensor so that it can be used in automated recycling processes. In addition, further tests should be performed on real plastics wastes in order to validate the proposed approach considering the surface contaminations of plastics wastes.

Acknowledgments

This work was supported by the Lebanese National Council for Scientific Research (CNRS) and the Doctoral School of Science and Technology (EDST) in the Lebanese University. Authors gratefully appreciate their financial aids to accomplish this work.

References

- Aguado, J., Serrano, D.P., San Miguel, G., 2007. European trends in the feedstock recycling of plastic wastes. *Glob. NEST J.* 9, 12–19.
- Allen, V., Kalivas, J.H., Rodriguez, R.G., 1999. Optics infobase applied spectroscopy – post-consumer plastic identification using Raman spectroscopy. *Appl. Spectrosc.* 53, 672–681.
- Anzano, J., Bonilla, B., Montull-Ibor, B., Casas-González, J., 2011. Plastic identification and comparison by multivariate techniques with laser-induced breakdown spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* 121, 2710–2716.
- Anzano, J., Casanova, M.-E., Bermúdez, M.-S., Lasheras, R.-J., 2006. Rapid characterization of plastics using laser-induced plasma spectroscopy (LIPS). *Polym. Test.* 25, 623–627.
- Auras, R., Harte, B., Selke, S., 2004. An overview of polylactides as packaging materials. *Macromol. Biosci.* 4, 835–864.
- Banaee, M., Tavassoli, S.H., 2012. Discrimination of polymers by laser induced breakdown spectroscopy together with the DFA method. *Polym. Test.* 31, 759–764.
- Barbier, S., Perrier, S., Freyermuth, P., Perrin, D., Gallard, B., Gilon, N., 2013. Plastic identification based on molecular and elemental information from laser induced breakdown spectra: a comparison of plasma conditions in view of efficient sorting. *Spectrochim. Acta Part B. At. Spectrosc.* 88, 167–173.
- Beigbeder, J., Perrin, D., Mascaró, J.-F., Lopez-Cuesta, J.-M., 2013. Study of the physico-chemical properties of recycled polymers from waste electrical and electronic equipment (WEEE) sorted by high resolution near infrared devices. *Resour. Conserv. Recycl.* 78, 105–114.
- Bezati, F., Froelich, D., Massardier, V., Maris, E., 2010. Addition of tracers into the polypropylene in view of automatic sorting of plastic wastes using X-ray fluorescence spectrometry. *Waste Manage.* 30, 591–596.
- Bezati, F., Froelich, D., Massardier, V., Maris, E., 2011. Addition of X-ray fluorescent tracers into polymers, new technology for automatic sorting of plastics: proposal for selecting some relevant tracers. *Resour. Conserv. Recycl.* 55, 1214–1221.
- BIR, 2013. <<http://www.bir.org/industry/plastics/>>.
- Carvalho, M.T., Agante, E., Durão, F., 2007. Recovery of PET from packaging plastics mixtures by wet shaking table. *Waste Manage.* 27, 1747–1754.
- Carvalho, T., Durão, F., Ferreira, C., 2010. Separation of packaging plastics by froth flotation in a continuous pilot plant. *Waste Manage.* 30, 2209–2215.
- Chércoles Asensio, R., San Andrés Moya, M., de la Roja, J.M., Gómez, M., 2009. Analytical characterization of polymers used in conservation and restoration by ATR-FTIR spectroscopy. *Anal. Bioanal. Chem.* 395, 2081–2096.
- Commission regulation (EC) No 282/2008 of 27 March 2008 on recycled plastic materials and articles intended to come into contact with foods and amending Regulation (EC) No 2023/2006. Official Journal of the European Union.

- Dodbiba, G., Fujita, T., 2004. Progress in separating plastic materials for recycling. *Phys. Sep. Sci. Eng.* 13, 165–182.
- European Commission DG ENV News Alert Issue 152, 2009. Sorting out recycling: new separation method for plastics.
- European Environment Agency (EEA), 2011. Earnings, jobs and innovation: the role of recycling in a green economy. EEA report No8/2011.
- European parliament and council directive 94/62/EC of 20 december 1994 on packaging and packaging waste. Official Journal of the European Communities.
- Hearn, G.L., Ballard, J.R., 2005. The use of electrostatic techniques for the identification and sorting of waste packaging materials. *Resour. Conserv. Recycl.* 44, 91–98.
- Hu, B., Serranti, S., Fraunholz, N., Di Maio, F., Bonifazi, G., 2013. Recycling-oriented characterization of polyolefin packaging waste. *Waste Manage.* 33, 574–584.
- Jouan-Rimbaud Bouveresse, D., Moya-González, a., Ammari, F., Rutledge, D.N., 2012. Two novel methods for the determination of the number of components in independent components analysis models. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 112, 24–32.
- Kassouf, A., Maalouly, J., Chebib, H., Rutledge, D.N., Ducruet, V., 2013. Chemometric tools to highlight non-intentionally added substances (NIAS) in polyethylene terephthalate (PET). *Talanta* 115, 928–937.
- La Mantia, F.P., Botta, L., Morreale, M., Scaffaro, R., 2011. Effect of small amounts of poly(lactic acid) on the recycling of poly(ethylene terephthalate) bottles. *Polym. Degrad. Stab.* 97, 21–24.
- Luijsterburg, B., Goossens, H., 2013. Assessment of plastic packaging waste: material origin, methods, properties. *Resour. Conserv. Recycl.* <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2013.10.010>.
- Maalouly, J., Hayeck, N., Kassouf, A., Rutledge, D.N., Ducruet, V., 2013. Chemometric tools to highlight possible migration of compounds from packaging to sunflower oils. *J. Agric. Food Chem.* 61, 10565–10573.
- Maris, E., Aoussat, A., Naffrechoux, E., Froelich, D., 2012. Polymer tracer detection systems with UV fluorescence spectrometry to improve product recyclability. *Miner. Eng.* 29, 77–88.
- PlasticsEurope, 2012. Plastics – the Facts 2012 An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011.
- Pongstabodee, S., Kunachitpimol, N., Damronglerd, S., 2008. Combination of three-stage sink-float method and selective flotation technique for separation of mixed post-consumer plastic waste. *Waste Manage.* 28, 475–483.
- Rutledge, D.N., Jouan-Rimbaud Bouveresse, D., 2013. Independent components analysis with the JADE algorithm. *TrAC Trends Anal. Chem.* 50, 22–32.
- Safavi, S.M., Masoumi, H., Mirian, S.S., Tabrizchi, M., 2010. Sorting of polypropylene resins by color in MSW using visible reflectance spectroscopy. *Waste Manage.* 30, 2216–2222.
- Tachwali, Y., Al-Assaf, Y., Al-Ali, A.R., 2007. Automatic multistage classification system for plastic bottles recycling. *Resour. Conserv. Recycl.* 52, 266–285.
- Taurino, R., Pozzi, P., Zanasi, T., 2010. Facile characterization of polymer fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE) for mechanical recycling. *Waste Manage.* 30, 2601–2607.
- Ulrici, A., Serranti, S., Ferrari, C., Cesare, D., Foca, G., Bonifazi, G., 2013. Efficient chemometric strategies for PET–PLA discrimination in recycling plants using hyperspectral imaging. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 122, 31–39.
- Wang, G., Ding, Q., Hou, Z., 2008. Independent component analysis and its applications in signal processing for analytical chemistry. *TrAC Trends Anal. Chem.* 27, 368–376.
- Wu, G., Li, J., Xu, Z., 2013. Triboelectrostatic separation for granular plastic waste recycling: a review. *Waste Manage.* 33, 585–597.
- Zeaiter, M., Rutledge, D.N., 2009. Preprocessing methods. In: Brown, S.D., Tauler, R., Walczak, B. (Eds.), *Comprehensive Chemometrics*, vol. 3. Elsevier, Oxford, pp. 121–231.

ANNEXE 7

Maalouly et al. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2013

Chemometric Tools to Highlight Possible Migration of Compounds from Packaging to Sunflower Oils

Jacqueline Maalouly,^{*,†} Nathalie Hayeck,^{†,‡} Amine Kassouf,^{†,‡,§} Douglas N. Rutledge,[§] and Violette Ducruet[‡]

[†]ER004 Lebanese Food Packaging, Department of Chemistry, Faculty of Science II, Lebanese University, 90656 Jdaideth El Matr, Fanar, Lebanon

[‡]INRA, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 avenue des Olympiades, F-91300 Massy, France

[§]AgroParisTech, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, 75005 Paris, France

ABSTRACT: Polyethylene terephthalate (PET) could be considered for the packaging of vegetable oils taking into account the impact of its oxygen permeability on the oxidation of the oil and the migration of volatile organic compounds (VOC) from the polymer matrix. After accelerated aging tests at 40 °C for 10, 20, and 30 days, the headspace of three sunflower oils packed in PET with high density polyethylene caps was carried out using solid phase microextraction. VOCs such as benzene hydrocarbons, ethylbenzene, xylene isomers and diethyl phthalate were identified in vegetable oils by gas chromatography coupled to mass spectrometry. Chemometric tools such as principal components analysis (PCA), independent components analysis (ICA), and a multiblocks analysis, common components and specific weight analysis (CCSWA) applied to analytical data were revealed to be very efficient to discriminate between samples according to oil oxidation products (hexanal, heptanal, 2-pentenal) and to the migration of packaging contaminants (xylene).

KEYWORDS: polyethylene terephthalate, HS-SPME, volatile organic compounds, independent components analysis, common components and specific weight analysis, vegetable oil

■ INTRODUCTION

Food packaging preserves food quality and gives it greater safety assurance against microorganisms and biological and chemical changes from the moment of conditioning to the time of consumption, such that packaging can extend the shelf life of foods.^{1,2} In order to meet the huge demand of the food industry, there has been a remarkable growth in the development of food packaging in the past decades. Nowadays, a large range of plastics are being used as packaging materials, displacing traditional materials such as glass and tinplate.

This growth has been based mainly on the properties of plastic materials, such as low weight, flexibility, competitive cost, and transparency. This versatility was reached by formulations in order to obtain a wide range of properties well adapted for each kind of foodstuff. Packaging materials are made of polymers and include additives such as antioxidants, plasticizers, stabilizers, lubricants, and antistatic and antiblocking agents which are added to maintain or to improve the performance of the polymer material either during processing and fabrication or throughout the shelf life of the packed food.²

Nevertheless, plastics intended to be in contact with food are not inert, and interactions with the packaged food may cause mass transfers from the polymeric structure or from the food in contact. Plastic packaging–food interactions that take place during the shelf life originate in three phenomena: the sorption of food constituents by the packaging, the migration of packaging additives into food, and the permeation which describes the phenomenon of solubilization–diffusion of volatile molecules, organic compounds, water vapor, and gas as oxygen originating from the packaged food and from outside the container.^{3–5}

The existence of food and packaging interactions has led, at the international level (European Union, United States Food and Drug Administration, and Mercosur), to the definition of strict regulations regarding the use of plastic materials that are suited to be in contact with foods. For example, European Union (EU) regulations state that food contact materials (FCM) must not transfer their constituents to foodstuffs in quantities that could endanger human health or bring about an unacceptable change in the composition or deterioration of its organoleptic characteristics.^{6–8}

Vegetable oils, such as olive oils, are usually packed in glass, tinplate, aluminum, or stainless steel containers. Polyethylene terephthalate (PET) bottles are nowadays competitive packaging material for vegetable oils mainly for their low degree of formulation, their transparency, and their ability to be recycled.⁹ Although PET does not contain many additives in comparison with other polymers, some studies identified phthalates (di-2-hexyl ethyl phthalate (DEHP), di-*n*-butyl phthalate (DBP), and diisooctyl phthalate (DiOP)) in PET bottles.^{8,10} Moreover, volatile organic compounds (VOC) are widely distributed in the environment and can also be present in foods either naturally or as contaminants. In particular, benzene, toluene, ethylbenzene, xylene, and the three styrene isomers (ortho, meta, and para) named BTEXs are a subclass of highly volatile organic compounds with boiling points between 80 and 150 °C that

Received: July 3, 2013

Revised: October 8, 2013

Accepted: October 10, 2013

Published: October 10, 2013

could contaminate olive oils.¹¹ Komolprasert et al. reported that benzene might migrate into food from contaminated PET bottles.¹² It was also demonstrated that benzene and alkylbenzene could be generated from several types of food contact plastics in high temperature applications.⁵

Methodologies for the characterization of these volatile contaminants were developed using headspace techniques. Several researchers have used headspace gas chromatography mass spectrometry (HS-GC/MS) for the analysis of benzene hydrocarbons in virgin olive oil.^{11,13,14} BTEXs were extracted from other matrices such as soils and water using an headspace-solid phase microextraction (HS-SPME) procedure with a carboxen/polymethylsiloxane fiber (CAR/PDMS).^{15,16} The goal of these analytical approaches was usually to identify the volatile organic compounds and to quantify each substance by means of calibration curves. However when different parameters play a role or are cross-linked in the evolution of the samples, that is, during storage of packed sunflower oil, it is quite difficult to distinguish their effects on the samples. So our approach of using the whole chromatogram as an analytical fingerprint of oil samples, combined with chemometric tools, is quite original. The importance of this methodology lies in conserving all of the information contained in the chromatograms and highlighting the relevant information which allows the discrimination of the samples, here the oxidation of the product during aging and the migration phenomena.

The objective of our work is to develop an HS-SPME procedure to assess the volatile organic compounds present in sunflower oils, aged in accelerated conditions and in contact with PET as a packaging material. Multivariate approaches as principal components analysis (PCA), independent components analysis (ICA), and common components and specific weights analysis (CCSWA) were then applied in order to extract relevant information on the change in sunflower oils from the large GC-MS data set.

MATERIALS AND METHODS

Sunflower Oils Sampling. Three types of sunflower oils were used: an oil "A" (production date: April 2009), an oil "O" (production date: March 2010), an oil "L" (production date: January 2011). They were bought on the Lebanese market and bottled in 1-L PET bottles with HDPE caps. During this study, approximately 200 mL of each oil was packed in three different glass bottles. An accelerated aging was applied to all the samples, in an oven at 40 °C; the analyses were done every 10 days; the aging conditions were chosen according to CE directive 94/48 in order to simulate natural aging, over a period of 30 days, for all oil samples (bottled in PET with HPDE caps and in glass).¹⁷ A total of 21 samples were analyzed in this work.

Headspace Sampling with SPME and GC-MS Analysis. Extraction of volatile compounds was done with a SPME fiber with CAR/PDMS 75 μm at 90 °C. After a preincubation period of 5 min, the volatiles were extracted from the headspace with the SPME fiber during 30 min. The trapped volatiles were then desorbed from the fiber for 5 min at 200 °C in the GC injector port, in split/splitless mode. The instrument used was a HS-SPME coupled to a gas chromatograph (GC, Agilent 6890) with a mass detector (MS, Agilent 5975). Compounds were separated on a fused silica capillary column DB5MS (J & W Scientific 123-5536 IU) 30 m \times 320 μm \times 0.5 μm . The initial oven temperature was 35 °C for 10 min and then a ramp of 5 °C/min until 60 °C which was held 1 min and then ramped up to 200 °C, 9 °C/min and maintained for 2 min. Electron impact mass spectra were recorded under the following conditions: mass range 29–500 m/z ; threshold: 150; sample number 2; scan rate: 4 scan s^{-1} ionization voltage 70 eV. Mass spectral matches were done by comparison with NIST and Wiley mass spectra libraries.

Chemometric Tools. GC-MS chromatograms were assembled in matrices, where each row was a chromatogram of an oil sample, and each column was the intensity at a given retention time. Three chemometric tools were employed: principal components analysis (PCA), independent component analysis (ICA), and a multiblock analysis method, common components and specific weight analysis (CCSWA). The first two techniques were applied to the total ion current chromatograms (TIC), the last one to selected m/z (75, 77, 91, 104, 105, 106, 177) ion chromatograms typical of BTEX and phthalate compounds. Matlab 2007b and the SAISIR toolbox 2008 were used for all the chemometric treatments of data.^{18,19}

Before any chemometric analysis of the data, each matrix was normalized by rows and centered by columns, in order to eliminate any uncontrolled intensity variation in the chromatograms and to highlight the differences among the samples.²⁰

Principal Components Analysis - Principle. PCA is an unsupervised exploratory method. It replaces the original variables (intensity), highly redundant, with synthetic variables, principal components, which contain almost all of the variability and are orthogonal to each other. They correspond to directions of greatest dispersion of samples that are projected onto this new dimension.²¹ In our case, PCA could help in highlighting similarity in studied sunflower oils according to the position of the samples on the scores of the principal components.

Independent Components Analysis - Principle. ICA is a tool for solving problems of blind source separation. The objective of ICA is to find physically significant vectors. ICA attempts to recover original sources, "pure" signals, from a set of measured signals where they are mixed in unknown proportions, by estimating a linear transformation, using a criterion that measures statistical independence among the sources. This may be achieved by the use of higher-order information that can be extracted from the densities of the data. ICA calculates a demixing matrix, W , that approximates the inverse mixing matrix. The pure component signals are recovered from the measured mixed signals by $S = WX$, where X is the data matrix.^{22,23}

Joint approximate diagonalization of eigenmatrices (JADE) is a blind source separation method to extract independent non-Gaussian sources from signal mixtures with Gaussian noise, based on the construction of a fourth-order cumulant array from the data. This algorithm can be used to calculate W .^{24,25} The number of independent components (ICs) can be calculated using the ICA by blocks procedure.²⁶

ICA aims to extract pure signals from a set of mixtures of signals. In this work, sunflower oils samples are characterized by a mixture of pure compounds from HS-SPME analysis, and some of these compounds could result from oil oxidation. ICA will help in distinguishing between these samples according to pure compound signals.

Common Components and Specific Weight Analysis Method - Principle. Common dimension analysis is an implementation of common components and specific weights analysis (CCSWA).²⁴ Several matrices with different numbers of variables describing the same samples are simultaneously studied. CCSWA describes m data tables observed for the same n samples: a set of m data matrices (X) each with n rows, but not necessarily the same number of columns. CCSWA determines a common space for all m data tables, each matrix having a specific contribution ("salience") to the definition of each dimension of this common space.^{22,27}

In this paper the matrices considered for the CCSWA method are the selected ion chromatograms for the different m/z values of the sunflower oil samples. This data analysis method will help in understanding which ions contribute in the distinction between oils due to migration or even oxidation mechanisms.

RESULTS AND DISCUSSION

Migration tests in food contact materials are well established by food authorities (EU Directives 82/711/EC; 85/572/CEE; UNE-EN 1186 of 2002; 2007/19/CE); however, the particular approach applied in this study was a preliminary work to highlight the evolution of these oils in PET bottles comparatively to glass bottles using chemometric tools.

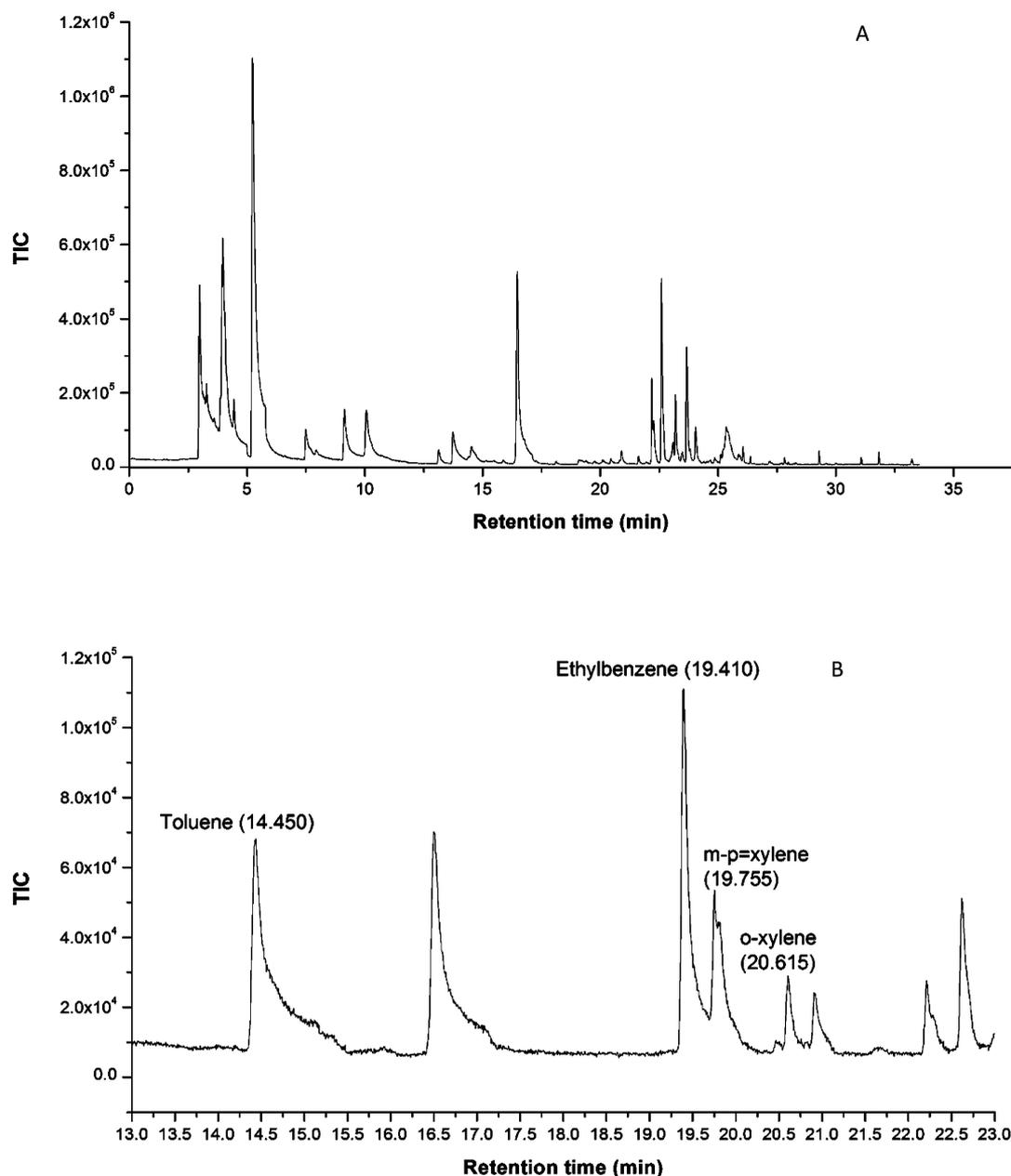


Figure 1. (A) Total ion current (TIC) chromatogram of an oil sample analyzed by HS-SPME-GC-MS, (B) detail of the volatile organic compounds (VOC) area.

Figure 1 is a typical total ion current (TIC) chromatogram of the VOCs analyzed by HS-SPME-GC-MS. The chosen GC area for all the samples is related to the volatile organic compounds (VOC) and phthalates. Table 1 shows an attempt at the identification of the GC peaks present in Figure 1 and their Kovats indices (INRAMASS database). This table highlights that almost all of peaks present in the TIC, such as 2-butenal and hexanal, are related to the oxidation of the studied oils, the others are related to oil natural composition, and there is no apparent information about potential migration of molecules from packaging material. In order to extract this hidden information, we have intentionally chosen several m/z ions of VOCs which are described as potential migrants from packaging materials, as shown in Table 2.^{10,11}

Principal Components Analysis Results. Figure 2A,B represents the main results of the PCA. Four principal

Table 1. Attempt of Identification of GC-MS Peaks and Their Kovats Indices

T_r (min)	tentatively identified component	retention index
7.54	2-butenal	618/627
9.17	1-penten-3-ol	651
10.11	pentanal	674
13.19	2-ethylpropenal	
13.78	2-pentenal	724
15.91	1-octene	782/785
16.50	hexanal	769/771
20.91	<i>n</i> -heptanal	882/879
22.21	1-(1-cyclohexen-1-yl) ethanone	931
22.62	2-heptenal (E)	942
23.21	1-octen-3-ol	959
23.69	2,4-heptadienal (E,E)	966

Table 2. Major Fragments Attribution of Compounds Identified in the Headspace of Sunflower Oils^a

<i>m/z</i>	ion
51	benzene, ethyl-benzene
65	toluene
75	benzene fragment
77	benzene fragment
78	benzene, styrene
91	toluene, ethyl-benzene, <i>o</i>-, <i>m</i>-, <i>p</i>-xylene
92	toluene
103	styrene
104	styrene
105	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -xylene
106	<i>o</i> -, <i>m</i> -, <i>p</i> -xylene, ethyl-benzene
149	diethyl-phthalate (DEP)
150	diethyl-phthalate (DEP)
177	diethyl-phthalate (DEP)

^aIn bold *m/z* ions attribution of the chosen ions.

components (PC) were chosen, representing more than 95% of the variability present in the TICs. The matrix (21*1560) studied had 21 rows (samples) and 1560 columns (intensities at the 1560 retentions times). Three different labels are applied for the same samples: numbers "0", "10", "20", and "30" indicate time, in days,

spent by the samples in the oven at 40 °C; letters "P" and "V" indicate whether they are bottled in PET or in glass respectively, and letters "A", "L" and "O" are the different oils.

Differences between samples are highlighted in their projection on PC1 and PC3 scores (Figure 2A,B) when the presentation is made according to the packaging, even if the three sunflower oils considered in this work have three different packing dates ("A", April 2009; "O", March 2010; "L", January 2011). Hexanal that elutes at 16.26 min is at the origin of the separation between samples bottled in PET or in glass and highlighted in PC1 and PC3. Hexanal is an oxidation product of linoleic acid present in sunflower oil; it seems that when using PET, the oxidation of this polyunsaturated fatty acid is accelerated giving rise to hexanal.²⁸ Our accelerated aging study was done at 40 °C, a relatively moderate temperature. The study by Velasco et al. on virgin olive oil highlighted that at low or moderated temperatures the formation of carbonyl compounds is promoted since the solubility of oxygen is higher in the oil.²⁹ In fact, at this temperature, the solubility of oxygen is important, and it could be that when using PET instead of glass, oxygen transfer through PET bottle occurs and could increase the degradation of molecules sensitive to oxygen. Berlinet et al. showed that the degradation of vitamin C increased when orange juice was packed in PET instead of glass.^{30,31}

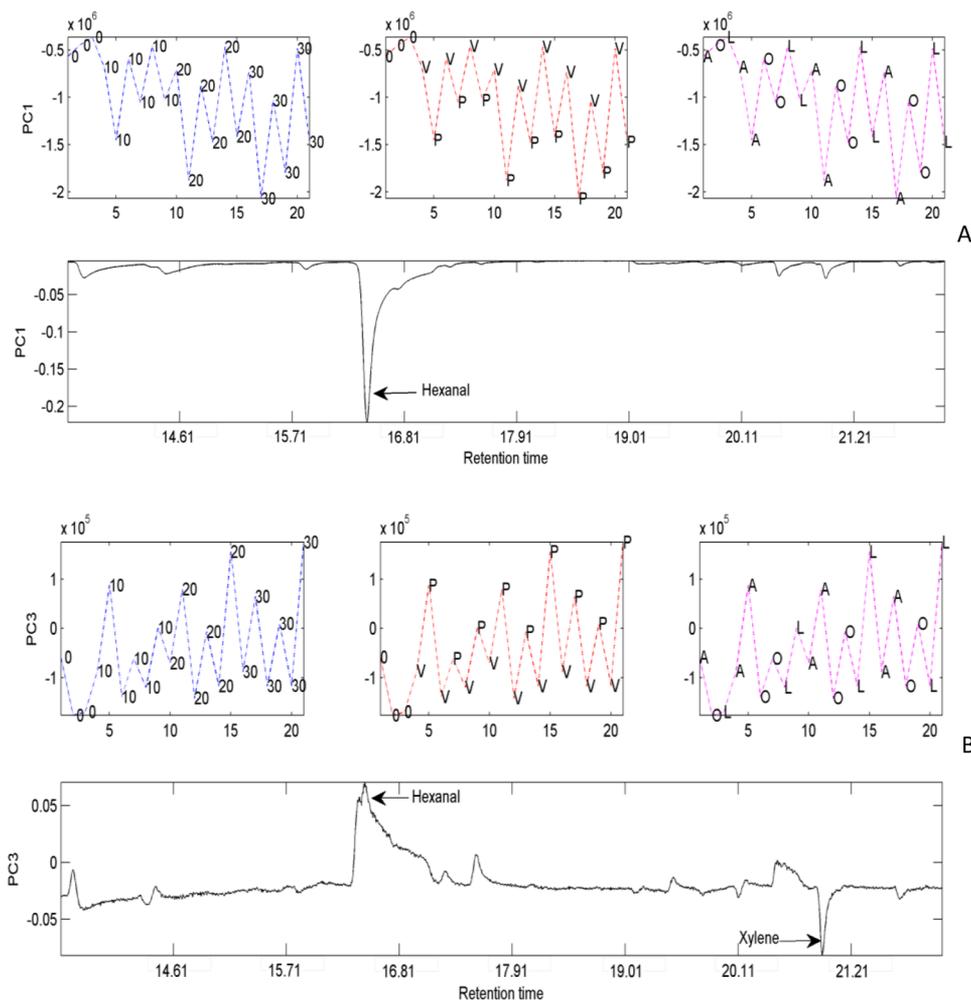


Figure 2. Scores and loadings of PC1 (A) and PC3 (B) resulting from PCA applied on total ion current chromatograms of three types (A, O, L) of sunflower oil samples stored for 0, 10, 20, and 30 days at 40 °C in PET (P) and glass (V).

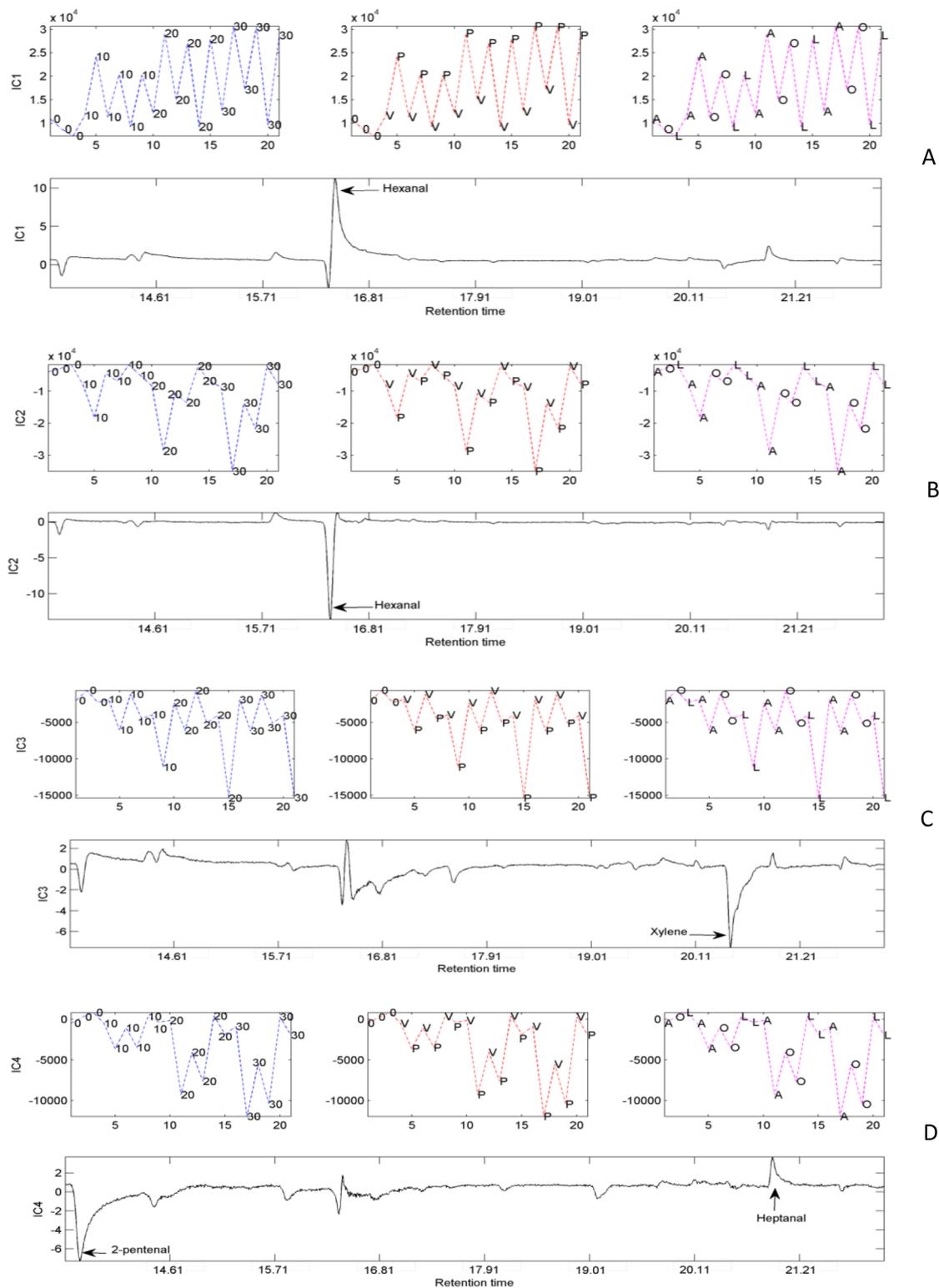


Figure 3. Results of an ICA applied on total ion current chromatograms of three types (A, O, L) of sunflower oil samples stored for 0, 10, 20, and 30 days at 40 °C in PET (P) and glass (V): (A) IC1, (B) IC2, (C) IC3, (D) IC4.

Although PC3 (Figure 2B) shows a second peak at 20.4 min due to xylene, its presence in these oils is probably due to its migration from PET, knowing that xylene is used as a raw material in the production of terephthalic acid, a monomer of the PET. Fabris et al. reported the presence of xylene in Brazilian samples of postconsumer PET flakes.³² PC3 also separates oils bottled in PET from those bottled in glass. PCA only revealed a

limited amount of information, particularly on the molecules which can migrate from PET bottles. Nevertheless the presence of xylene in sunflower oil cannot be unambiguously assigned to packaging as Gilbert-Lopez et al. reported that the BTEXS in olive oils could be due to a biological process in the fruit or the production technology and even a contamination by fuel vapors.¹¹

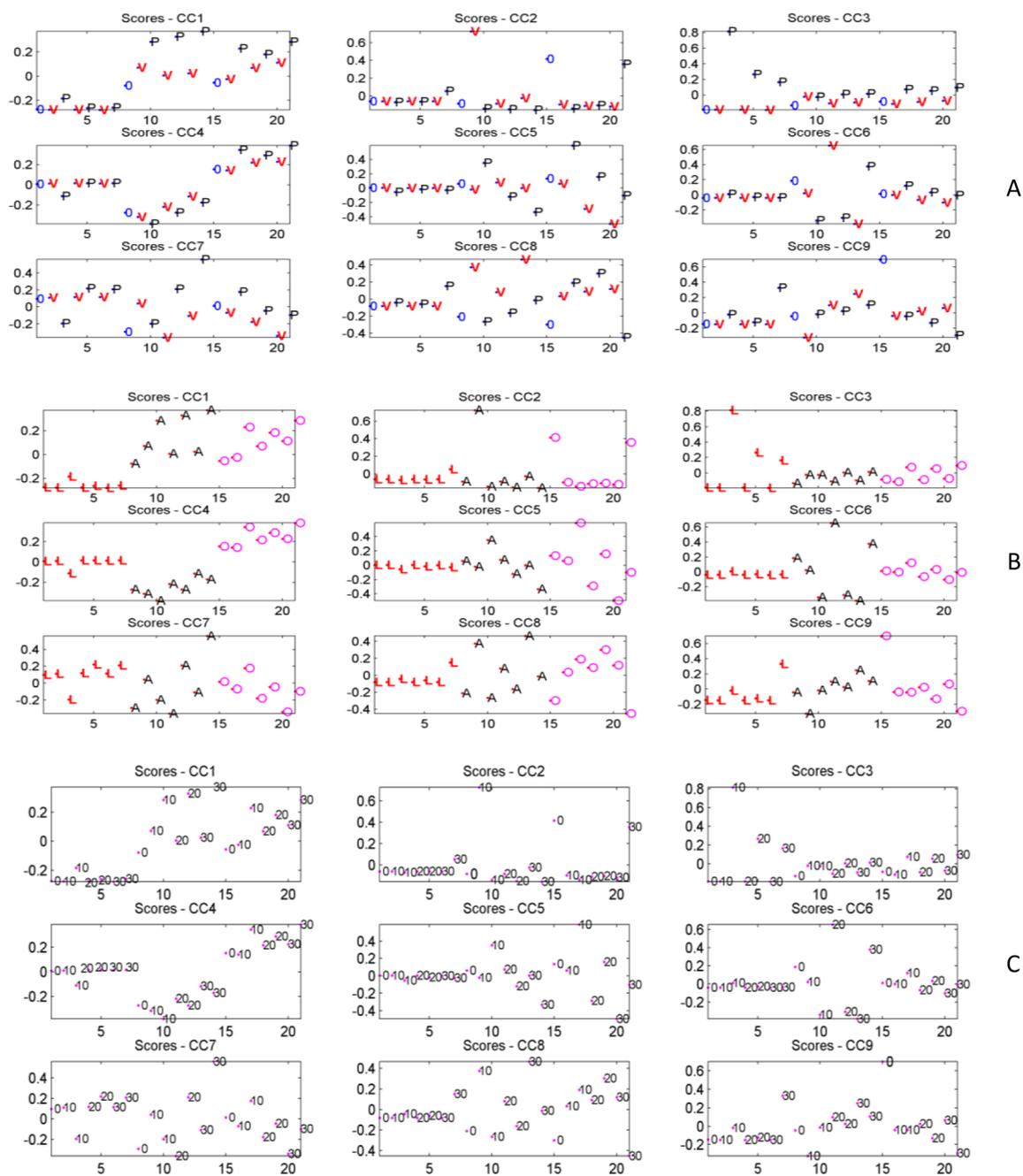


Figure 4. Scores of the nine CCs of CCSWA applied on *m/z* ion chromatograms: (A) Scores labeled according to packaging (P or V), (B) scores labeled according to oil types (A, O, L), (C) scores labeled according to aging time (0, 10, 20, or 30 days).

PCA results highlighted the presence of different degradation and decomposition products in oil issuing from PET manufacturing. The presence of oxygen in the PET melt process at high temperature can promote thermo-oxidative reactions. Belonging to the family of polyesters, the presence of water during the melt process can also induce PET hydrolysis. PET thermal degradation generates subproducts such as oligomers and diethylene glycol. Volatile organic compounds such as aldehydes (formaldehyde, acetaldehyde, benzaldehyde), C_1 – C_4 aliphatic hydrocarbons, aromatic hydrocarbons (benzene, toluene, ethylbenzene, and styrene), esters (vinyl benzoate, methyl acetate), methanol, and acetophenone have been identified in PET samples subjected to temperatures between 200 and 300 °C.³³ These volatile compounds can migrate into

food in contact, in particular, acetaldehyde that leads to sensory defects in drinking water due to its low sensory threshold.³⁴ Some of these molecules such as acetophenone, linear aldehydes, and benzaldehyde were identified in strawberry syrup bottled in PET after 225 days of storage.³⁴

Because of the limited results obtained using PCA, two other chemometric tools, ICA and CCSWA, were applied to the data.

Independent Components Analysis Results. The number of independent components (ICs) was determined by ICA-by-blocks; the data set was divided into two representative blocks and the signals extracted by applying ICA on each block were compared.²⁶ Four ICs were shown to be present in both blocks of samples. The JADE algorithm was used for the ICA. The first IC (Figure 3A) shows that the hexanal peak eluting at

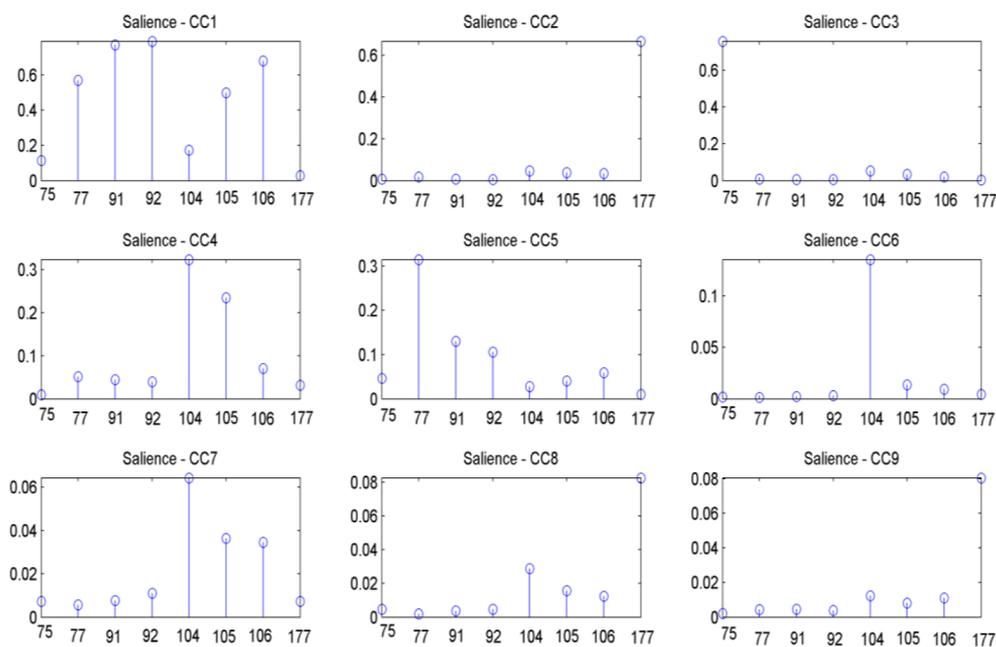


Figure 5. Saliencies of the nine CCs of CCSWA results applied on eight m/z ions chromatograms. (75; 77; 91; 92; 104; 105; 106; 177).

16.26 min is at the origin of the separation between oils bottled in PET and in glass, independently of the duration of aging and of the oil sample. This result is comparable to PC1 results; however, the separation between samples is clearer. In the same way, samples packed in PET can be distinguished from other samples by IC2 (Figure 3B). This distinction is due to hexanal that is present in higher concentrations in samples bottled in PET and in the older oil "A". According to IC2, at each analysis time, oils bottled in PET are positioned below oils bottled in glass. For the oldest oil A packed in PET, one can notice its discrimination from the others accordingly to the increase of the hexanal amount during the aging. IC3 (Figure 3C) shows a clear separation of oil samples due to the xylene peak at 20.4 min. It clearly appears that the oil "L" (production date: 2011) is more affected by the migration of xylene from plastic packaging. Knowing that the diffusion coefficient of xylene in PET is in the range of 10^{-17} to 10^{-18} m^2/s , it is theoretically very difficult to highlight its presence in this youngest oil.³⁵ However Figure 3C indicates a particular behavior of this oil related to xylene which migrates after 10 days of accelerated aging. The effect of xylene on the oil "L" is significantly different from that on the oils "A" and "O" (Figure 3C). IC3 highlights the migration that occurred after 10 days aging in the younger oil. Comparing the information in IC2 and IC3, it is clear that IC2 is related to the oxidation that happened in the oils during the aging and IC3 to the migration. After the first 10 days, according to IC3, the position of both old oils has changed due to a change in xylene for these two oils. An equilibrium is established due to the partition coefficient of this molecule between the oil and its packaging that could be considered as having two parts: the PET bottle and the HDPE caps, each of which could release contaminant molecules. Both origins could be considered for the presence of xylene into the oils. The manufacture of PET, semicrystalline polymer, involves several steps among them synthesis which has the potential to leave some residues in the resin.³³ In particular, *p*-xylene is primarily used as a feedstock for terephthalic acid and thus is a key component in PET resins. Another contamination source for xylene could be the caps that are used for PET bottles.

Indeed these caps, made of polyolefin, could easily absorb contaminants such as BTEX and phthalates since they have a rubber structure at room temperature. Xylene could have passed from a contaminated cap through the head space into the bottled oil.

IC4 (Figure 3D) reveals a comparable behavior of samples "A" and "O" (2009 and 2010) according to the duration of accelerated aging and packaging. 2-Pentenal discriminates between oils "A" (bottled in PET) and "O" (bottled in PET and glass) from oil "L". 2-Pentenal is an oxidation product of vegetable oils and responsible for off-flavors in olive oil and indicator of rancidity.³⁶ Heptanal also plays a minor role in the discrimination of the three oils. The content of this aldehyde is higher in the youngest oil L. Hämäläinen et al. reported in 2002 that a probable origin of the heptanal could be the β -scission of the alkoxy radical formed from 12-hydroperoxy-*trans*-8, *trans*-10-octadecadienoate, in turn reported to be one of the hydroperoxides formed in oxidized *cis*-9, *trans*-11 conjugated linoleic acid.³⁷

In summary, ICA highlighted a double packaging effect, on the degradation (composition) of the oils, that is, the migration of volatile organic compounds and the oxidation of oils exacerbated by the entrance of oxygen through the packaging, resulting in the development of oxidation products such as hexanal and heptanal.

Common Components and Specific Weight Analysis – CCSWA – Results. Nine common components (CC) were extracted. Three presentations for these CCs are shown in Figure 4A–C: the first one according to packaging material ("P" or "V"), the second for oils type ("L", "A", "O"), and the third for aging time (10, 20, and 30 days). Scores on the first Common Component (CC1) highlights a distinction between samples bottled in PET and in glass (Figure 4A) for oils "A" and "O", the oldest oils; however this behavior is not shown for oil "L" (Figure 4B). Looking at the salience of CC1 (Figure 5) it can be seen that ions with m/z equal to 77, 91, 92, 105, and 106 corresponding to three VOCs, benzene fragment, ethyl-benzene, and xylene are practically the only ions contributing to CC1. These volatile compounds are present in larger amounts in older oils due to

their migration from the packaging throughout storage at room temperature before aging test.

The third common component (CC3), presented in Figure 4A, distinguishes oils bottled in PET from those packed in glass, the main difference being for oil "L", the youngest oil (Figure 4B). When examining CC3 in Figure 4C, the scores of L decrease with aging. The salience of CC3 (Figure 5) shows that the ion with m/z equal to 75 is the only fragment contributing to this salience. After investigating the extracted ion chromatogram of the oils L packed in PET bottles, according to $m/z = 75$, 2-*tert*-butyl benzoquinone was identified as the compound probably contributing to the discrimination. The presence of this molecule in oils L packed in PET could be due to two factors. According to the first one, 2-*tert*-butyl-benzoquinone is the primary and major oxidation product of 2-*tert*-butylhydroquinone used as anti-oxidant in vegetable oils.^{38,39} The second reason relates the presence of this molecule to a migration from PET packaging since it could be a degradation product of antioxidants along with 2,6-di-*tert*-butyl benzoquinone which have structures similar to antioxidants such as Irganox and Irgafos used in plastic formulations.⁴⁰

Knowing that benzene is a volatile organic compound, with the lowest boiling point 80 °C of all the studied VOC (toluene, 111 °C; ethylbenzene, 136.5 °C; xylene, 137–144 °C), it is very likely that during the accelerated aging benzene evaporates from the oil probably due to permeation through the caps used. The benzene fragment could be an oxidation product of the sunflower oil. Indeed, Guillen et al. reported the presence of a benzene fragment in the headspace of two sunflower oils bottled at room temperature for 112 months having different air/oil volume ratio.⁴¹ Both IC3 and CC1 results highlight migration phenomena. IC3 emphasizes the xylene role, while CC1 emphasizes complementary information related to other migrating molecules, benzene and ethylbenzene. It is also possible that the presence of benzene results from its migration from HDPE caps as Skjevraak et al. identified it as one of the VOCs migrating from HDPE pipes into drinking water.⁴²

CC4 discriminates between the three studied oils independently from the aging. This distinction is due to the presence of styrene and xylene, probably due to an external contamination of the oils not related to packaging nor aging.

The presence of phthalates in packaging materials and their migration into packaged foods were confirmed by numerous authors from various packaging materials.^{43–47} Moreover, exposure to phthalates has been of increasing concern due to the findings from toxicology studies on animals and identified as endocrine disruptors for humans.^{47,48} So information on levels of phthalates in food is important for human exposure assessment, and one way to reach this goal is to develop new methodological approaches. Even though phthalates were present in our oil samples, they did not contribute to the discrimination between these samples; their presence is probably due to an ubiquitous contamination.

In the case of CC5 and CC8, it can be seen that they do not discriminate the different sunflower oil samples. Information contained in these CCs is not specific for an aging time, an oil type, or a packaging material.

CONCLUSION

In our study we combined GC data and the chemometric tools PCA, ICA, and CCSWA. These three techniques were very efficient in extracting relevant information from GC chromatograms of volatile organic compounds present in sunflower oils.

PCA and ICA applied on the TIC profiles highlighted the impact of the packaging storage on the composition of the sunflower oil. Discrimination between the migration and oil oxidation phenomena can be revealed by the presence of xylene and hexanal. Moreover, the ICA results brought additional information on the importance of 2-pentenal and heptanal as oxidation products in the oil samples discrimination. CCSWA suggested that the presence of VOCs such as xylene and benzene fragments could be due to an external contamination and/or potential migration from the packaging material, bottle, or cap.

In this paper, a hyphenated methodology of HS-SPME-GC-MS followed by multivariate analysis was developed and proved effective in the context of the interaction of food with packaging. The originality of this hyphenated methodology was that it was able to highlight separately different phenomena such as migration of specific VOCs from the glassy polymer PET and polyolefin caps into sunflower oils, external contamination of the samples, and the oxidation of oil during storage.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Tel/Fax: +961 1 681552. E-mail: j_maalouly@hotmail.com.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors would like to thank the "Agence Universitaire de la Francophonie – AUF", Middle East office and the Doctoral School of Sciences and Technology of the Lebanese University (EDST) for their financial support.

REFERENCES

- (1) Hotchkiss, J. H. Food-packaging interactions influencing quality and safety. *Food Addit. Contam.* **1997**, *14*, 601–607.
- (2) Multon, J. L.; Bureau, G. *L'emballage des denrées alimentaires de grande consommation*, 2nd ed.; Tech et Doc, Lavoisier: Paris, 1998.
- (3) Gnanasekhara, V.; Floros, J. D. Migration and sorption phenomena in packaged foods. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* **1997**, *37*, 519–559.
- (4) Galotto, M. J.; Torres, A.; Guarda, A.; Moraga, N.; Romero, J. Experimental and theoretical study of LDPE versus different concentrations of Irganox 1076 and different thickness. *Food Res. Int.* **2011**, *44*, S66–S74.
- (5) Lau, O.-W.; Wong, S.-K. Contamination in food from packaging material. *J. Chromatogr., A* **2000**, *882*, 255–270.
- (6) Feigenbaum, A. E.; Bouquant, J.; Ducruet, V. J.; Ehret-Henry, J.; Marqué, D.; Riquet, A. M.; Scholler, D.; Wittman, J. C. Guidelines of the Commission of the European Communities - a challenge for the control of packaging. *Food Addit. Contam.* **1994**, *11*, 141–154.
- (7) Règlement UE No. 10/2011 de la commission du 14 Janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destiné à entrer en contact avec les denrées alimentaires, *J. officiel de l'Union européenne*, 2011.
- (8) Vitrac, O.; Joly, C. Contact alimentaire: évaluation de la conformité Partie 1. *Technique de l'ingénieur* **2008**, AF 6930–1–AF 6930–22.
- (9) Kanavouras, A.; Hernandez-Munos, P.; Coutelieris, F. Packaging of olive oil: quality issues and shelf life prediction. *Food Rev. Int.* **2011**, *22*, 381–404.
- (10) Konkol, L. Contaminant levels in recycled PET plastic. PhD Thesis, Swinburne University of Technology, Melbourne, Australia, 2004.
- (11) Gilbert-Lopez, B.; Robles-Molina, J.; Garcia-Reyes, J. F.; Molina-Diaz, A. Rapid determination of BTEX in olives and olive oil by headspace-gas chromatography/mass spectrometry (HS-GC-MS). *Talanta* **2010**, *83*, 391–399.

- (12) Komolprasert, V.; Hargraves, W. A.; Armstrong, D. J. Determination of benzene residues in recycled polyethylene terephthalate (PETE) by dynamic headspace gas chromatography. *Food Addit. Contam.* **1994**, *11*, 605–614.
- (13) Pena, F.; Cardenas, S.; Gallelo, M.; Valcarcel, M. Direct screening of olive oil samples for residual benzene hydrocarbon compounds by headspace-mass spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **2004**, *526*, 77–82.
- (14) Pena, F.; Cardenas, S.; Gallelo, M.; Valcarcel, M. Combining headspace gas chromatography with mass spectrometry detection for confirmation of hydrocarbon residues in virgin olive oil following automatic screening. *J. Chromatogr., A* **2004**, *1052*, 137–143.
- (15) Ezquerro, O.; Ortiz, G.; Pons, B.; Tena, M. T. Determination of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes in soils by multiple headspace solid-phase microextraction. *J. Chromatogr., A* **2004**, *1035*, 17–22.
- (16) Popp, P.; Paschke, A. Solid Phase Microextraction of Volatile Organic Compounds Using Carboxen-Polydimethylsiloxane Fibres. *Chromatographia* **1997**, *46*, 419–424.
- (17) Directive 97/48/CE de la commission du 29 Juillet 1997 portant deuxième modification de la directive 82/711/CEE du conseil établissant les règles de bases nécessaires à la vérification de la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires, *Journal officiel de l'Union Européenne*, 1997.
- (18) The MathWorks Inc., Natick (MA, USA), 2007.
- (19) SAISIR, *Package of function for chemometrics in the Matlab (R) environment*; Biopolymères, Interactions, Assemblage, INRA: France, 2008.
- (20) Bertrand, D. Prétraitement des données spectrales. In *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*; Bertrand, D.; Dufour, E., Eds.; Tec & Doc: Paris, 2000; pp 351–367.
- (21) Bertrand, D.; Courcoux, P.; Qannari, E. M. Méthodes exploratoires. In *La spectroscopie infrarouge et ses applications analytiques*; Bertrand, D.; Dufour, E., Eds.; Tec & Doc: Paris, 2000; pp 267–294.
- (22) Jouan-Rimbaud Bouveresse, D.; Climaco Pinto, R.; Schmidtke, L. M.; Locquet, N.; Rutledge, D. N. Identification of significant factors by an extension of ANOVA–PCA based on multi-block analysis. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2011**, *106*, 173–182.
- (23) Ammari, F.; Cordella, C. B. Y.; Boughanmi, N.; Rutledge, D. N. Independent components analysis applied to 3D-front-face fluorescence spectra of edible oils to study the antioxidant effect of *Nigella sativa* L. extract on the thermal stability of heated oils. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2012**, *113*, 32–42.
- (24) Cardoso, J.-F.; Souloumiac, A. Blind beamforming for non gaussian signals. *IEEE Proc. F* **1993**, *140*, 362–370.
- (25) Cardoso, J.-F. High order contrast for Independent Component Analysis. *Neural Comput.* **1999**, *11*, 157–199.
- (26) Jouan-Rimbaud Bouveresse, D.; Moya-Gonzalez, A.; Ammari, F.; Rutledge, D. N. Two novel methods for the determination of the number of components in independent components analysis models. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* **2012**, *112*, 24–32.
- (27) Qannari, E.; Wakeling, I.; Courcoux, P.; MacFie, H. J. H. Defining the underlying sensory dimensions. *Food Qual. Prefer.* **2000**, *11*, 151–154.
- (28) Villiere, A.; Genot, C. Approche physico-chimique et sensorielle de l'oxydation des lipides en émulsions. *Oléagineux Corps Gras, Lipides* **2006**, *13*, 2–3.
- (29) Velasco, J.; Dobarganes, C. Oxydative stability of virgin olive oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2002**, *104*, 661–676.
- (30) Berline, C.; Brat, P.; Ducruet, V. Quality of orange juice in barrier packaging material. *Packag. Technol. Sci.* **2008**, *21*, 279–286.
- (31) Berline, C.; Brat, P.; Brillouet, J. M.; Ducruet, V. Ascorbic acid, aroma compounds and browning of orange juices related to PET packaging materials and pH. *J. Sci. Food Agr.* **2006**, *86*, 2206–2212.
- (32) Fabris, S.; Freire, M. T. A.; Wagner, R.; Reyes, F. G. A method to determine volatile contaminants in polyethylene terephthalate (PET) packages by HDC-GC-FID and its application to post-consumer materials. *Food Sci. Technol. (Campinas)* **2010**, *30*, 1046–1055.
- (33) Bach, C.; Dauchy, X.; Chagnon, M.-C.; Etienne, S. Chemical compounds and toxicological assessments of drinking water stored in polyethylene terephthalate (PET) bottles: A source of controversy reviewed. *Water Res.* **2012**, *46*, 571–583.
- (34) Ducruet, V.; Vitrac, O.; Saillard, P.; Guichard, E.; Feigenbaum, A.; Fournier, N. Sorption of aroma compounds in PET and PVC during the storage of a strawberry syrup. *Food Addit. Contam.* **2007**, *24*, 1306–1317.
- (35) Pennarun, P.-Y. Migration à partir des bouteilles en PET recyclé. Elaboration et validation d'un modèle applicable aux barrières fonctionnelles, Thèse de l'université de Reims Champagne-Ardenne, Spécialité: Chimie, 2001, 292 p.
- (36) Kiritsakis, A. K. Flavor components of olive oil - A review. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1998**, *75*, 673–681.
- (37) Hämäläinen, T. I.; Sundberg, S.; Hase, T.; Hopia, A. Stereochemistry of the hydroperoxides formed during autoxidation of CLA methyl ester in the presence of α -tocopherol. *Lipids* **2002**, *37*, 533–540.
- (38) Allam, S. S. M.; Mohamed, H. M. A. Thermal stability of some commercial natural and synthetic antioxidants and their mixtures. *J. Food Lipids* **2002**, *9*, 277–293.
- (39) Kim, M.-C.; Pratt, D. E. Thermal degradation of phenolic antioxidants. In *Phenolic Compounds in Food and Their Effects on Health II*; Huang, M. T., Ho, C. T., Lee, C. Y., Eds.; American Chemical Society: Washington, DC, 1992; pp 200–218.
- (40) Denberg, M.; Mosbaek, H.; Hassager, O.; Arvin, E. Determination of the concentration profile and homogeneity of antioxidants and degradation products in a cross linked polyethylene type A (PEXa) pipe. *Polym. Test.* **2009**, *28*, 378–385.
- (41) Guillen, M. D.; Goicoechea, E.; Palencia, G.; Cosmes, N. Evidence of the Formation of Light Polycyclic Aromatic Hydrocarbons during the Oxidation of Edible Oils in Closed Containers at Room Temperature. *J. Agric. Food Chem.* **2008**, *56*, 2028–2033.
- (42) Skjevrak, I.; Due, A.; Gjerstad, K. O.; Herikstad, H. Volatile organic components migrating from plastic pipes (HDPE, PEX and PVC) into drinking water. *Water Res.* **2003**, *37*, 1912–1920.
- (43) Castle, L.; Mercer, A. J.; Startin, J. R.; Gilbert, J. Migration from plasticized films into foods 3. Migration of phthalate, sebacate, citrate and phosphate esters from film used for retail food packaging. *Food Addit. Contam.* **1988**, *5*, 9–20.
- (44) Page, B. D.; Lacroix, G. M. Studies into transfer and migration of phthalate esters from aluminium foil-paper laminates to butter and margarine. *Food Addit. Contam.* **1992**, *9*, 197–212.
- (45) Petersen, J. H. Survey of di-ethyl hexyl phthalate plasticiser contamination of Danish milks. *Food Addit. Contam.* **1991**, *8*, 701–706.
- (46) Nerin, C.; Cacho, J.; Gancedo, P. Plasticizers from printing inks in a selection of food packagings and their migration to food. *Food Addit. Contam.* **1993**, *10*, 453–460.
- (47) Cao, X. L. Phthalate Esters in Foods: Sources, Occurrence, and Analytical Methods. *Compr. Rev. Food Sci. Food Safety* **2010**, *9*, 21–43.
- (48) Colon, L.; Caro, D.; Bourdony, C. J.; Rosario, O. Identification of phthalate esters in the serum of young Puerto Rican girls with premature breast development. *Environ. Health Persp.* **2000**, *108*, 895–900.

ANNEXE 8

Kassouf et al. *Analytica Chimica Acta*, 2014



Independent components analysis coupled with 3D-front-face fluorescence spectroscopy to study the interaction between plastic food packaging and olive oil



Amine Kassouf^{a,b,c}, Maria El Rakwe^{a,c}, Hanna Chebib^a, Violette Ducruet^{b,c}, Douglas N. Rutledge^{b,c}, Jacqueline Maalouly^{a,*}

^a ER004 "Lebanese Food Packaging", Faculty of Sciences II, Lebanese University, Jdeideth El Matn 90656, Fanar, Lebanon

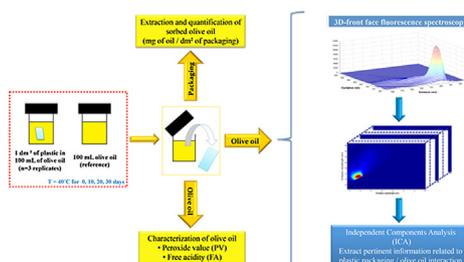
^b INRA, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, 1 Avenue des Olympiades, Massy 91300, France

^c AgroParisTech, UMR1145 Ingénierie Procédés Aliments, 16 rue Claude Bernard, Paris 75005, France

HIGHLIGHTS

- Interaction of polypropylene and polylactide packaging with olive oil was studied.
- Oils were submitted to accelerated interaction conditions up to 30 days at 40 °C.
- ICA was used to analyze 3D-front-face fluorescence spectra of olive oil.
- In parallel, olive oil sorbed into the packaging material was quantified.
- Probable migration of substances with antioxidant activity was highlighted by ICA.

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Article history:

Received 4 April 2014

Received in revised form 18 June 2014

Accepted 19 June 2014

Available online 21 June 2014

Keywords:

Migration

Sorption

Plastic packaging

Olive oil

3D-front-face fluorescence spectroscopy

Independent components analysis (ICA)

ABSTRACT

Olive oil is one of the most valued sources of fats in the Mediterranean diet. Its storage was generally done using glass or metallic packaging materials. Nowadays, plastic packaging has gained worldwide spread for the storage of olive oil. However, plastics are not inert and interaction phenomena may occur between packaging materials and olive oil. In this study, extra virgin olive oil samples were submitted to accelerated interaction conditions, in contact with polypropylene (PP) and polylactide (PLA) plastic packaging materials. 3D-front-face fluorescence spectroscopy, being a simple, fast and non destructive analytical technique, was used to study this interaction. Independent components analysis (ICA) was used to analyze raw 3D-front-face fluorescence spectra of olive oil. ICA was able to highlight a probable effect of a migration of substances with antioxidant activity. The signals extracted by ICA corresponded to natural olive oil fluorophores (tocopherols and polyphenols) as well as newly formed ones which were tentatively identified as fluorescent oxidation products. Based on the extracted fluorescent signals, olive oil in contact with plastics had slower aging rates in comparison with reference oils. Peroxide and free acidity values validated the results obtained by ICA, related to olive oil oxidation rates. Sorbed olive oil in plastic was also quantified given that this sorption could induce a swelling of the polymer thus promoting migration.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

* Corresponding author. Tel.: +961 1 681552; fax: +961 1 681552.

E-mail addresses: amine.kassouf@agroparistech.fr (A. Kassouf), mariarakwe@hotmail.com (M. El Rakwe), hchebib@hotmail.com (H. Chebib), violette.ducruet@agroparistech.fr (V. Ducruet), douglas.rutledge@agroparistech.fr (D.N. Rutledge), j_maalouly@hotmail.com (J. Maalouly).

1. Introduction

Olive oil is a major constituent of the Mediterranean diet and its principal source of dietary fat. Extra-virgin olive oil (EVOO) is regarded as the best olive oil maintaining its natural antioxidant components such as phenolic compounds, tocopherols and pigments, as well as volatile compounds, which all play a major role in its organoleptic characteristics and its chemical stability [1].

Since olive oil is produced during a limited period, it must be stored throughout the rest of the year. Plastic packaging materials are increasingly gaining worldwide use as packaging materials for olive oil, replacing glass and metallic materials like tinplate, aluminum, or stainless steel. Moreover, the use of polymeric packaging is driven by new developments in bio-plastics intended to constitute an alternative to petro-based plastics in the future.

Among petro-based plastic packaging, polyethylene terephthalate (PET) is widely used as packaging materials for olive oil because of its excellent barrier, visual and mechanical properties [2]. Besides PET, polyolefins are also used as packaging for olive oil. LDPE in the form of LDPE-coated paperboard-aluminum foil laminates and PP in the form of gallon or half gallon jugs are being used today for the packaging of vegetable oils including olive oil [3]. Polylactide (PLA), a new bio-based plastic packaging material, is starting to gain enormous attention as a replacement for conventional petro-based packaging materials, meeting environmental regulations worldwide. Currently, PLA is being used as a food packaging polymer for short shelf life products with common applications such as containers, drinking cups, salad cups, over-wrap and lamination films etc [4]. However, much work is underway to extend its range of applications in the food packaging domain.

In recent years, many concerns have arisen, dealing with safety issues of packaged food. In fact, it is well known that plastic packaging is not inert and various interaction phenomena between food and packaging materials may cause food contamination. These interactions generally occur during the shelf life of the product so it is crucial to study and characterize them in order to provide a complete food quality and safety assurance. Three main phenomena characterize plastic packaging–food interactions and are: migration which describes the diffusion of low molecular weight compounds from packaging material into food in contact [5]; permeation of components through packaging material and sorption of volatile and non-volatile food components by plastic material [6]. Permeation and sorption mainly affect the organoleptic characteristics of packaged food causing an imbalance in flavor profiles [7]. Nevertheless, in the case of migration, the leaching of compounds from packaging into food could potentially endanger human health. Migrating substances are generally additives intentionally incorporated into plastic material such as antioxidants, stabilizers, lubricants, colorants, anti-statics and many other processing aids. These known substances constitute the focus of interest of the European Commission regulation EU 10/2011 [8] where they are well documented in a positive list providing migration limits for quite a number of molecules. However, packaging materials could contain non-intentionally added substances (NIAS) which result mainly from degradation processes in the packaging materials and from the impurities present in the raw materials used for their production. These molecules should also be considered in order to have a complete risk assessment of plastic food contact materials (FCM) [9,10].

Food–packaging interaction tests have long constituted a pertinent method for the evaluation of the compliance of plastic materials intended to come in contact with food. These tests are generally done by exposing plastic materials to food or food simulants using conventional storage conditions or conditions that simulate the real ones. In fact, migration of chemical substances is

highly dependent on processing and storage conditions, the nature and the composition of the packaging material as well as the chemical properties of the food [5]. Due to the complexity of food samples, little literature is available in the case where foodstuffs are considered for the interaction tests. However, the limited accessible information related to the study of plastic interactions with food shows that the analytical methodologies developed in order to deal with this problem and to try to achieve a pertinent identification and quantification of migrants in food, are generally very complex and time consuming procedures based on extraction and purification followed by spectroscopic and chromatographic identification and quantification techniques [11]. In the case of olive oil (as a food simulant or foodstuff), which is considered one of the most difficult matrices to analyze, various complex analytical methodologies have been adopted for the determination of migrants in the oil. Direct injection of diluted oil samples is an analytical approach used for migration studies in olive oil. Quinto-Fernandez et al. [12] and Dopico-Garcia et al. [13] proposed a method based on direct analysis of olive oil diluted in appropriate solvents, by high-performance liquid chromatography (HPLC) with ultraviolet–visible (UV–vis) and fluorescence (FL) detection, for the study of the migration of antioxidant and light stabilizers from various packaging materials into olive oil. The extraction of migrants from oil is another approach frequently applied for migration studies. Lopez-Cervantes and Paseiro-Losada [14] used liquid–liquid extraction, with acetonitrile as an extraction solvent, for the determination of bisphenol A (BPA) in olive oil by HPLC–UV–FL. The use of other extraction solvents was reported in the literature; for instance, *n*-butyl acetate for the extraction of plasticizers followed by gas chromatography–mass spectrometry (GC–MS) determination [15,16] and water/methanol (80:20) for the extraction of monomers and oligomers followed by HPLC–MS determination [17]. Solid phase extraction (SPE) was also reported as an extraction and clean-up technique for the HPLC–UV determination of Tinuvin 234 (light stabilizer) in coconut oil after contact with PET packaging materials [18]. Monteiro et al. [19] and Stoffers et al. [20] used size exclusion chromatography (SEC) for sample clean-up followed by GC–MS for Tinuvin P (UV absorber) determination and HPLC–MS for monomers and oligomers determination, respectively. Dopico-Garcia et al. [21] proposed an original technique using molecularly imprinted polymers (MIP) for Irganox 1076 (antioxidant) extraction and concentration from olive oil. Transesterification of migrants directly in the homogenated olive oil was proposed by Biedermann et al. [22,23] and McCombie et al. [16] in order to study the migration of polyadipates from polyvinyl chloride (PVC) packaging materials into olive oil; polyadipates were converted into butyl esters for subsequent SEC clean-up and GC–MS analysis. A similar approach was also reported by Fankhauser-Noti and Grob [15] to study the migration of epoxidized soybean oil (ESBO) from PVC packaging materials. In this case, ESBO were transesterified into methyl esters of diepoxy linoleic acid for subsequent analysis by an online HPLC–GC–FID system. When migrants were strictly volatile, headspace techniques (static and dynamic) and solid-phase microextraction (SPME) followed by GC–MS determination could constitute an effective analytical procedure; yet generate very complex volatile profiles. Maalouly et al. [24] investigated volatile migrants in sunflower oil in contact with PET bottles by HS–SPME–GC–MS. Peña et al. [25] applied a direct screening of olive oil samples for residual benzene hydrocarbon compounds which could originate from plastic packaging materials, by headspace–mass spectrometry.

Fluorescence spectroscopy is one of the most promising techniques for complex food analysis. Few articles explore the application of fluorimetry to the analysis of vegetable oils and virgin olive oil without prior separation of the tested compounds [26]. To our knowledge, no published work has presented a procedure for the evaluation of plastic packaging–olive oil

interactions using direct fluorimetric determination. Several migration studies were performed using fluorescence detectors coupled to HPLC separations [11]. Lack of interest in this technique applied directly to food matrices may be attributed to the complexity of the analysis of the acquired signals especially in matrices as complex and variable as food and more specifically extra virgin olive oil [27]. EVOO contains, among others, several fluorescent substances like pigments, tocopherols, and phenolic compounds which could mask the emission of migrants and thus generates complex fluorescence spectra.

Since classical right angle fluorescence techniques can only be used to analyze diluted and transparent samples; which is not the case for olive oil; the front-face technique was used, as it minimizes reflected light, scattered radiation and depolarization phenomena by avoiding the passage of radiation through the bulk solution [28]. However, in order to handle the complex fluorescence 3D-signals obtained when analyzing untreated samples, chemometrics in the form of multivariate and multi-way data analysis is a necessity. Parallel factor analysis (PARAFAC) has long been used to evaluate applications with fluorescence excitation–emission matrices (EEM) which generate trilinear data. However, the main applications of PARAFAC combined with front-face fluorescence spectroscopy are to study the discrimination between grades, adulteration detection, authentication of geographical origin, quantification of fluorescent components and monitoring thermal and photo-oxidation phenomena in olive oil [29–34]. PARAFAC does however sometimes have difficulties extracting the contribution of minor constituents in the spectra. Independent components analysis (ICA), which is a relatively recent signal processing technique, aims at recovering the underlying source signals from a set of mixed signals. Rutledge and Jouan-Rimbaud Bouveresse [35] and Ammari et al. [36] proved the applicability of ICA to multiway data arrays and showed that it may be an alternative to PARAFAC, in spite of trilinearity not being taken into account during the calculations.

Taking into consideration all that has been presented above, the aim of this paper is to evaluate the potential of independent components analysis (ICA) combined with 3D-front-face fluorescence spectroscopy as a simple, non destructive and fast technique to study the interaction between polypropylene (PP) and polylactide (PLA) packaging materials and olive oil. Accelerated interaction conditions were applied for plastics in contact with olive oil. Complementary quality parameters of olive oil (peroxide value and free acidity) were also determined. Sorption studies were performed on plastics after interaction in order to have a complete understanding of the plastic–olive oil interaction phenomena.

2. Materials and methods

2.1. Samples

2.1.1. Olive oil samples

Olive oil used in this study was a commercial brand bought in the French marketplace. Olive oil samples were extra virgin olive oils packed in 1 L transparent glass bottles with high density

polyethylene plastic caps. All collected bottles belonged to the same batch and had the same production dates (February, 2012); so that a homogenous sample could be obtained at the beginning of the study ($t=0$).

2.1.2. Plastic packaging samples

Polypropylene (PP) packaging samples used for the interaction tests were virgin containers (thickness around 950 μm) intended for use as packaging for fatty food matrices on the Lebanese market. They were collected directly from the industrial plant. Polylactide (PLA) samples were trays (thickness around 175 μm) produced by thermoforming of extruded PLA 4032D.

2.2. Plastic packaging–olive oil interaction tests

Interaction tests by total immersion in olive oil were considered for this study. Accelerated interaction conditions were adapted according to the norm NF EN 1186–2 [37], describing a determination procedure of the overall migration from plastics intended to come into contact with fatty foodstuff. Adapted conditions were 10, 20 and 30 days of contact at 40 °C.

For immersion tests, PP and PLA packaging materials were cut into small rectangular pieces with scissors and using cotton gloves in order to minimize handling of the samples and to assure contamination-free surfaces. An adequate number of rectangular pieces was collected in order to obtain an area equal to approximately 1 dm² for each test specimen (1 dm² corresponded approximately to 8 g and 2 g in the cases of PP and PLA, respectively). Each test specimen was then immersed in 100 mL of olive oil which were previously measured into 250 mL glass flasks with stoppers. The selected volume (100 mL) ensured a total immersion of test specimens in olive oil. For each contact time, three flasks (3 replicates) were prepared along with a reference flask containing 100 mL of olive oil without plastic. A sufficient volume of olive oil at $t=0$ was kept in the refrigerator for subsequent analysis. Considering the 3 replicates and the reference oils for each contact time (10, 20 and 30 days) and for the two plastic packaging materials (PP and PLA), we studied 21 flasks in all (see Table 1). All flasks were then submitted to accelerated interaction conditions in an oven at 40 °C.

In fact, there were three independent flasks considered as reference oils and which were submitted to the same aging conditions. In each flask, 100 mL of oil were placed without plastics. Reference flasks had the same dimensions as interaction flasks meaning that headspace volumes were the same. When a contact time was reached (after 10, 20 or 30 days) the corresponding flask was opened and 3 samples were taken and analyzed by fluorescence spectroscopy. Three flasks were considered for the interactions since one would expect some variability that could be due to plastic packaging samples considered (area, thickness . . .) and the diffusion of migrants. However, in the case of reference oil, just one flask was considered sufficient, since these kinds of variabilities would not be present.

After each contact time, flasks were taken out of the oven and plastic test specimens were immediately removed. Oil was allowed

Table 1
Interaction test conditions at 40 °C.

Contact time (days)	Reference oils	EVOO/PP	EVOO/PLA
0	1 Flask	–	–
10	1 Flask	3 Flasks	3 Flasks
20	1 Flask	3 Flasks	3 Flasks
30	1 Flask	3 Flasks	3 Flasks
Total	21 Flasks submitted to accelerated interaction conditions and 1 reference flask at $t=0$		

to drain, and adhering oil was wiped using KimTech precision wipes. Oils samples were directly analyzed by 3D-front-face fluorescence spectroscopy (3 replicates were performed for each flask except for $t=0$ where 6 replicates were carried out). The remaining volumes were stored in the refrigerator (at -18°C) for subsequent analysis (peroxide value and free acidity). Plastic packaging samples (PP and PLA) were also kept in order to quantify the amount of sorbed oil.

2.3. Front-face fluorescence spectroscopy: spectral acquisition

Fluorescence landscapes (3D spectra) were acquired directly on olive oil samples without prior chemical treatment, using an Aqualog spectrofluorometer (Horiba Scientific), equipped with a Xenon lamp source, a variable angle front face accessory and a charge-coupled device (CCD) detector. Measurements were carried out using quartz cuvettes. The angle of incidence, defined as the angle between the excitation beam and the perpendicular to the cell surface, was set at 47° , allowing a minimization of the effects of reflected light, scattered radiation and depolarization. Excitation–emission matrices (EEM) were recorded as a set of emission spectra between 210 and 620 nm (with approximately 3.3 nm of resolution) and at excitation wavelengths ranging between 240 and 600 nm with increments of 4 nm, which implies 91 excitation and 125 emission wavelength values. Integration time at each excitation wavelength was previously optimized and 0.2 s was adopted for all measurements. Spectra were corrected for inner filtering using automated algorithms supplied with Aqualog software (Horiba Scientific). All samples were blank-corrected in order to remove 1st and 2nd order Rayleigh scatters.

2.4. Independent components analysis (ICA): theoretical background

Independent components analysis (ICA) is one of the most powerful techniques for blind source separation (BSS) [38,39]. It aims to extract the pure underlying signals from a set of mixed signals (mixed signals are considered as weighted sums of pure source signals; the weights being proportional to the contribution of the corresponding pure signals to each mixture) by estimating a linear transformation that maximizes the statistical independence among the extracted source signals. In the case of ICA, maximizing independence means maximizing the non-Gaussianity of the signals. According to the central limit theorem, the observed signals, which are considered to be combinations of independent pure signals, tend to be normally distributed (more Gaussian). Therefore, the objective of ICA is to search for the least Gaussian possible sources i.e., the most independent [35].

Given that the observed signals are organized into a data matrix $\mathbf{X}(s \times v)$ where s are the spectra corresponding to the rows of \mathbf{X} , and v the variables corresponding to the columns (wavelengths in the case where signals are spectra), the general model of ICA can be described as:

$$\mathbf{X} = \mathbf{A} \times \mathbf{S}$$

where \mathbf{A} is the matrix of proportions of the pure signals (contributions of pure signals to the observed ones), or the so called the mixing matrix; and \mathbf{S} the matrix of pure source signals (the independent components ICs). In other terms, this means that the observed signals (spectra = rows of \mathbf{X}) are linear mixtures of pure source signals (rows of \mathbf{S}) weighted by the corresponding values of \mathbf{A} .

ICA aims at determining both \mathbf{A} (proportions) and \mathbf{S} (ICs), knowing only \mathbf{X} . It attempts to achieve this objective by estimating

a demixing matrix called $\mathbf{W} = \mathbf{A}^{-1}$, so that the pure source signals (ICs) may be recovered from the matrix of the observed signals (\mathbf{X}) according to the following equation:

$$\mathbf{S} = \mathbf{W} \times \mathbf{X}$$

The mixing matrix \mathbf{A} can then be calculated as:

$$\mathbf{A} = \mathbf{X}\mathbf{S}^{\text{T}}(\mathbf{S}\mathbf{S}^{\text{T}})^{-1}$$

In order to achieve this estimation, several algorithms are available like FastICA [40] and InfoMax [41]. In this paper, the joint approximate diagonalization of eigen matrices (JADE) algorithm was used [35].

The choice of the number of independent components is a very crucial step to consider in an ICA data treatment. In our case, we used ICA-by-blocks in order to achieve a pertinent choice. This method consists in splitting the data matrix into B blocks of samples of approximately equal number of rows in a way that each block is representative of the whole data matrix. For each of these predefined blocks, A_{max} ICA models are computed (A_{max} corresponds to the maximum number of ICs to be computed and which needs to exceed the expected optimal number of ICs). ICs corresponding to true source signals should be found in all blocks. Such true ICs should be highly correlated while noisy ICs will have low correlations with ICs extracted from other blocks [42].

2.5. ICA on 3D-front-face fluorescence spectra of olive oil

In this study, ICA was performed on the full 3D-spectral fingerprint equivalent to 91 excitation and 125 emission wavelengths. Spectra of the oils resulting from PP–olive oil interactions were treated separately from those obtained from PLA–olive oil interactions. In each case, 3D-spectra were exported in order to build a three-way cubic array of 42 samples \times 125 emission wavelengths \times 91 excitation wavelengths. The 42 samples included: 6 replicates of the olive oil at $t=0$ + (3 fluorescence replicates \times 3 interaction replicates \times 3 contact times) + (3 fluorescence replicates \times 1 reference oil \times 3 contact times) = 6 + 27 + 9 = 42. The same reference oil spectra were used in the two data cubes. In order to apply the JADE algorithm, the data must be in the form of a matrix (2D-array). Therefore, the $42 \times 125 \times 91$ cube was unfolded into a 42×11375 data matrix. After ICA, the matrix \mathbf{S} (matrix of pure source signals extracted from the EEM spectra with the optimal number of ICs) was refolded to obtain spectro-chemically interpretable ICs. A summary of the methodology is represented in Fig. 1. All computations were performed using MATLAB version 7.13.0.564 (R2011b) (The MathWorks, Natick, USA).

2.6. Characterization of olive oil: physico-chemical analysis

2.6.1. Chemicals

For the determination of peroxide value (PV), chloroform, acetic acid, potassium iodide and sodium thiosulfate (pro analysis grade) were purchased from Sigma–Aldrich (USA). For the determination of free acidity, ethanol and diethyl ether (pro analysis grade), potassium iodide, sodium thiosulfate and potassium hydroxide were also purchased from Sigma–Aldrich.

2.6.2. Determination of peroxide value (PV) and free acidity (FA)

Peroxide value (expressed as meq $\text{O}_2 \text{ kg}^{-1}$ of olive oil) and free acidity (expressed as grams of oleic acid per 100 g of olive oil), were both determined according to the official method described in the EEC Reg. no. 2568/91 and subsequent amendments [43]. 2 replicates were carried out for all samples.

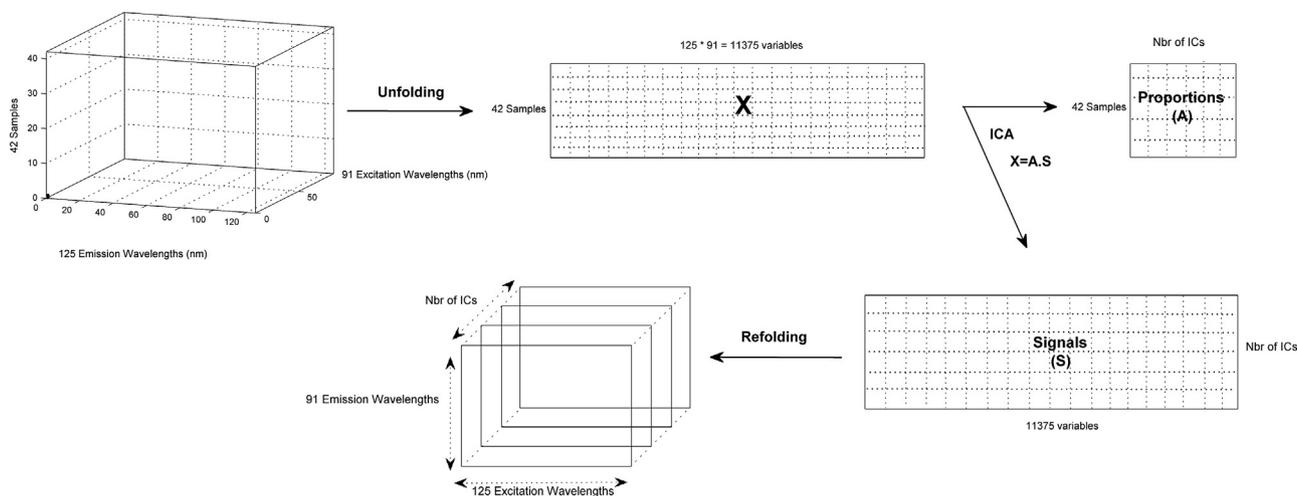


Fig. 1. Graphical representation of the independent components analysis (ICA) procedure in the case of 3D-fluorescence data.

2.7. Extraction and quantification of oil sorbed in PP and PLA samples

Olive oil sorbed in PP and PLA packaging materials was extracted and determined by gas chromatography after conversion to methyl esters according to the norm NF EN 1186-2 [37]. After each contact time with olive oil (10, 20 and 30 days), plastic packaging specimens (1 dm² each) were removed, adhering oil was allowed to drain off and the remainder was wiped off in order to ensure that only the amount of sorbed oil will be quantified. Specimens were then transferred into 50 mL glass flasks. The extraction of oil was carried out by adding 30 mL of *n*-heptane (Carlo-Erba, France) to the flasks with stoppers, under magnetic stirring at 50 °C for 30 min. The operation was renewed 2 times with fresh solvent. 5 mL of a solution of 2000 mg L⁻¹ of triheptadecanoin in heptane (internal standard) were added into each flask prior to the first extraction. The resulting extracts were gathered and evaporated to dryness using a rotary evaporator (Büchi R-114, Flawil, Switzerland). The residues were then dissolved in 10 mL *n*-heptane. Fatty acids were formed by hydrolyzing the extracts with 10 mL of a solution of potassium hydroxide (11 g L⁻¹) in methanol (Carlo Erba, France) under reflux. Then, methylation was carried out by reacting the extracts with 5 mL of boron trifluoride/methanol (Sigma–Aldrich, USA). Finally, the upper phase of the extracts was injected into a gas chromatograph (CE Instruments, Model GC8000 Top GC/FID) equipped with a DB-FFAP capillary column (30 m length, 0.32 mm, 1 μm film thickness, J&W Scientific). The temperature of the split/splitless injector was 250 °C. The flame ionization detector was set at 250 °C with hydrogen as carrier gas (50 kPa). The oven temperature was programmed to increase from 60 to 250 °C at 7 °C min⁻¹. Fig. 2 shows an example of the GC chromatograms obtained. Calibration was carried out using different quantities of olive oil (5, 10, 20, 30, 40 and 50 mg) which were subjected to the same procedure as the samples. For each quantity of oil, the ratio of the combined area of C16 and C18 peaks to the area of the combined internal standard was calculated and then the calibration graph was constructed plotting the calculated ratios against the weighed quantities of olive oil.

3. Results and discussion

3.1. Front-face fluorescence spectroscopy on olive oil spectra

After 10, 20 and 30 days in contact with PP and PLA plastic packaging at 40 °C, olive oil samples were analyzed by 3D-front-face

fluorescence spectroscopy, as well as reference oils at $t = 0, 10, 20$ and 30 days which underwent the same conditions. Fig. 3 shows a typical EEM obtained for all recorded spectra. All spectra exhibited an intense fluorescence band at 270–310 nm in excitation and 297–360 nm in emission with excitation–emission maxima at 288–324 nm. This intense fluorescence peak is assigned mainly to vitamin E and some fluorescent polyphenols [31,34,44,45]. In fact, the vitamin E group includes four natural tocopherols ($\alpha, \beta, \gamma, \delta$) and four tocotrienols ($\alpha T3, \beta T3, \gamma T3, \delta T3$). Due to their structural similarity, all of these compounds exhibit very similar UV-absorption spectra and have similar fluorescence properties. However, of all tocopherols, α -tocopherol is the predominant one in olive oil (95% of the total tocopherol content [46]) so it contributes mainly to the fluorescence peak in olive oil spectra. Still, the detailed analysis of excitation and emission spectra suggests contributions from several other fluorophores [34].

In all cases and examining the EEM of all samples, no major variation could easily be detected after 30 days of contact at 40 °C. This observation may be due to the fact that tocopherols, tocotrienols and polyphenols exhibit intense emissions which mask the information related to plastic–olive oil interaction. Therefore, independent components analysis (ICA) was used in an attempt to extract hidden pertinent variations directly related to

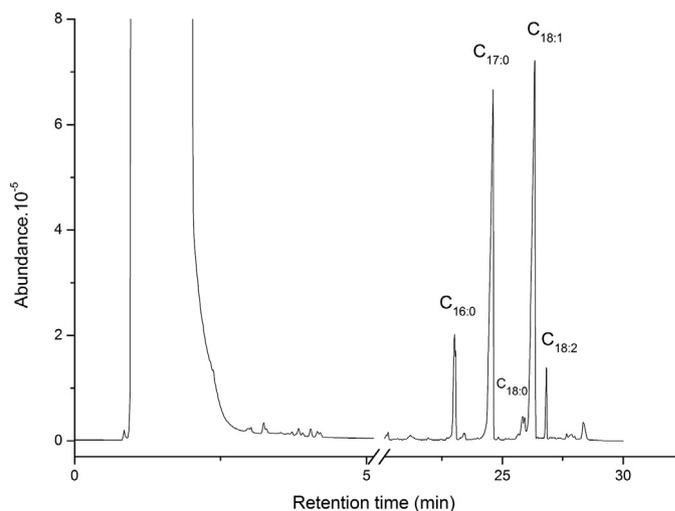


Fig. 2. GC–FID chromatogram showing the fatty acids methyl-esters of olive oil.

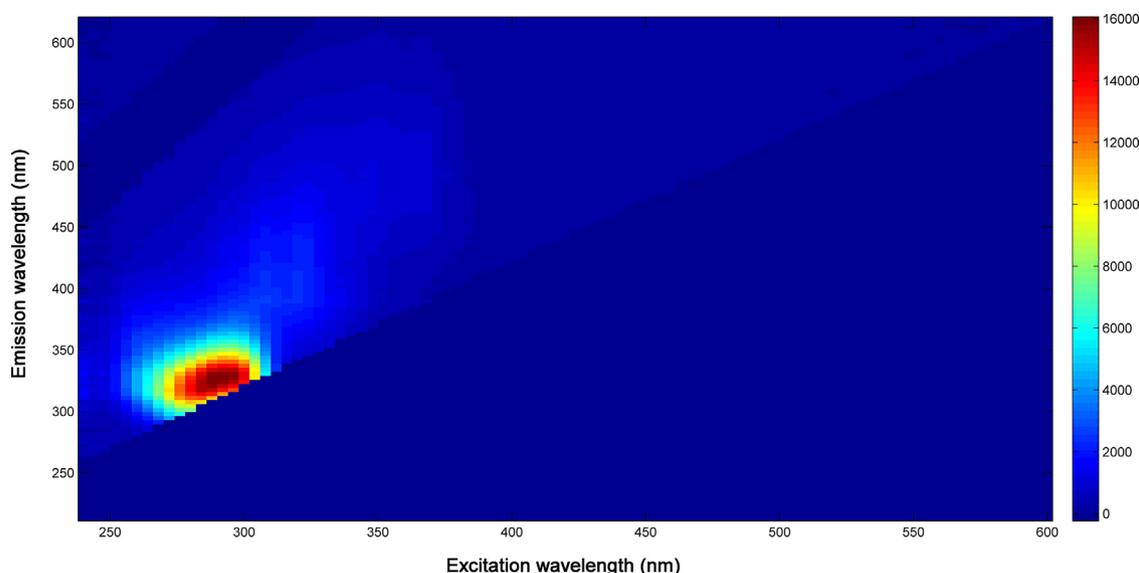


Fig. 3. Excitation–emission matrix (EEM) obtained for all analyzed olive oil samples.

migration from plastic packaging by detecting the migrating substance itself or indirectly related by detecting the changes induced in olive oil.

Data were organized into two elementary three way arrays ($42 \times 125 \times 91$), the first one containing PP–olive oil interaction spectra and the second one those obtained from PLA–olive oil interaction. The ICA-by-blocks method with $B=2$ and $A_{\max}=20$ was applied to the unfolded matrices (42×11375) of the two 3D-arrays. Extracted ICs from the first block were then compared to those extracted from the second block; by calculating the absolute correlation between each pair of pure signals (ICs) forming the rows of the S matrices obtained for each number of ICs considered, varying from 1 to A_{\max} . In both cases, 5 ICs were selected as the true ICs being highly correlated to each other. Thus, ICA with 5 ICs was applied to the two three-way cubic arrays. In the following, only ICs corresponding to significant signals will be presented. Other ICs will be discussed as supplementary information.

ICA with 5 ICs, as determined by ICA-by-blocks, was applied independently on each of the two data arrays. The same five source signals were extracted in both cases. Information regarding all extracted signals is gathered in Table 2, listing the wavelength regions (excitation and emission) for each extracted signal, its wavelength maxima as well as its contribution (positive or negative) to the corresponding IC; closely related to the signal proportions in each case.

In the following, each discussed IC plot will consist of two figures; in the first one, the extracted source signals, which are related to the 3D-front-face fluorescence spectra, are represented. The second figure corresponds to the proportions plot of the 42 spectra to show the evolution of each of the analyzed samples according to interaction time.

The proportions for all samples, associated with IC1 and IC2 (IC figures not presented), showed no significant evolution during the study. This result could be interpreted in the light of the signals extracted by these two ICs (see Table 2) and their assignments. In the case of IC1, the extracted fluorescence signal was observed at $\lambda_{\text{ex}}=260\text{--}292$ nm and $\lambda_{\text{em}}=300\text{--}350$ nm while the one extracted by IC2 was observed at $\lambda_{\text{ex}}=288\text{--}312$ nm and $\lambda_{\text{em}}=310\text{--}365$ nm. In fact, the two extracted signals emit in the intense fluorescent zone highlighted in all raw spectra. As stated before, this fluorescence is assigned to vitamin E (tocopherols and tocotrienols) and to polyphenols. Thus, we can directly deduce that the two signals extracted by IC1 and IC2 correspond to these two groups of fluorophores. In an attempt to separately identify these two bands, we resorted to the literature. In fact, the fluorescence spectra of a vitamin E standard in hexane and an oil polyphenol extract in methanol–water, at the same concentration as found in the extra virgin olive oil, were investigated separately by Cheikhousman et al. [44]. The maxima in the fluorescence excitation spectrum measured at the 330 nm emission wavelength of oil polyphenol

Table 2
ICs signals calculated by the JADE algorithm.

ICs	Wavelength region	Wavelength maximum	Signal contribution
1	$\lambda_{\text{ex}}=260\text{--}292$ nm $\lambda_{\text{em}}=300\text{--}350$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=276$ nm $\lambda_{\text{em}}=318$ nm	+
2	$\lambda_{\text{ex}}=288\text{--}312$ nm $\lambda_{\text{em}}=310\text{--}365$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=304$ nm $\lambda_{\text{em}}=330$ nm	+
3	$\lambda_{\text{ex}}=240\text{--}280$ nm $\lambda_{\text{em}}=300\text{--}460$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=256$ nm $\lambda_{\text{em}}=383$ nm	–
	$\lambda_{\text{ex}}=290\text{--}340$ nm $\lambda_{\text{em}}=360\text{--}480$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=324$ nm $\lambda_{\text{em}}=416$ nm	+
	$\lambda_{\text{ex}}=340\text{--}390$ nm $\lambda_{\text{em}}=410\text{--}600$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=372$ nm $\lambda_{\text{em}}=520$ nm	–
4	$\lambda_{\text{ex}}=240\text{--}260$ nm $\lambda_{\text{em}}=300\text{--}360$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=248$ nm $\lambda_{\text{em}}=340$ nm	+
	$\lambda_{\text{ex}}=340\text{--}390$ nm $\lambda_{\text{em}}=410\text{--}600$ nm	$\lambda_{\text{ex}}=352$ nm $\lambda_{\text{em}}=485$ nm	–
5	Residual rayleigh scattering		

extract and vitamin E were observed at 284 and 290 nm, respectively; showing that these two compounds contribute jointly to the intense emission in the considered region and that polyphenols have lower excitation and emission wavelengths than vitamin E. In addition, Zandomeneghi et al. [45] reported that polyphenols absorb at 260–310 nm and emit at 310–370 nm while vitamin E absorbs in the 250–310 nm spectral region and emits at 300–450 nm; showing also that polyphenols have lower excitation/emission wavelengths than vitamin E. Moreover, Ricca et al. [47] attributed an emission around $\lambda_{\text{ex}}=285\text{ nm}/\lambda_{\text{em}}=330\text{ nm}$ to the fluorescence of polyphenols and around $\lambda_{\text{ex}}=300\text{ nm}/\lambda_{\text{em}}=330\text{ nm}$ to the fluorescence of tocopherols, which is in full agreement with our results. Based on these references we tentatively assign the signal extracted by IC1 to polyphenols and the signal extracted by IC2 to vitamin E (tocopherols and tocotrienols). These two categories of fluorescent compounds were merged in the majority of published works since they have very close fluorescence wavelengths; however, in our case, ICA was able to separate them which helped in a more pertinent identification tentative.

The proportions of all samples on IC1 and IC2 showed neither a clear evolution during the 30 days of interaction, nor a specific discrimination between reference oils and those in contact with plastic packaging. This result could be due to the fact that these two compounds are major fluorescent constituents of EVOO and that their levels did not change during the test due to the low temperature (40 °C) and the test duration (30 days) used in this study. In addition, we should highlight the fact that these natural antioxidant present in olive oil (tocopherols and polyphenols) could be involved in the oxidation process of olive oil, generating oxidation products [48–50] probably fluorescent in the same zone which makes the interpretation even more difficult.

In the case of IC3 calculated based on the PP–olive oil data (Fig. 4), we can notice that the proportions of olive oil samples (reference oils and in interaction) increase with the interaction time indicating that new fluorescent products are being formed. In order to interpret this evolution, the identification of the extracted signals has to be done. Looking at the extracted signals, we can clearly notice the contribution of three fluorophores (see Fig. 4 and

Table 2). These fluorophores are probably olive oil oxidation products (primary and secondary). Guimet et al. [33] proved that oils with the highest K_{270} (indicator of secondary oxidation products) exhibit a wide peak between $\lambda_{\text{ex}}=340\text{--}390\text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}}=415\text{--}600\text{ nm}$. These absorption and emission regions are concordant with the third fluorophore in IC3 (see Table 2) which leads us to think that this fluorophore is probably a secondary oxidation product of olive oil. The same reference [33] stated that oils at early degradation stages (i.e., with large amounts of primary oxidation products) can be detected by fluorescence since they exhibit strong fluorescence at $\lambda_{\text{ex}}=315\text{--}370\text{ nm}$ and $\lambda_{\text{em}}=415\text{--}460\text{ nm}$. The second fluorophore in IC3 (see Table 2) absorbs and emits strongly in that region which leads us to consider it as a primary oxidation product. Looking at the contributions of these two fluorophores in the proportions plot, we can see that primary oxidation products contribute positively to their evolution (they are generated during the 30 days of interaction) while secondary oxidation products contribute negatively. These trends are concordant with our assignment since primary oxidation products are inversely correlated to secondary oxidation products. In addition, this probably means that our oil is at an early stage of oxidation which could be related to the fact that we are working at low temperatures (40 °C). The remaining fluorophore in IC3 (see Table 2), is probably a secondary oxidation product since it contributes negatively to the evolution of the proportions and it has an absorption maxima around 270 nm matching the absorption wavelength of secondary oxidation products.

Since fluorophores were tentatively identified as oxidation products, we can state that the increase in proportions on IC3 is mainly induced by the oxidation of olive oil samples during 30 days of interaction time at 40 °C. However, no clear interaction effect was noticed in this case since reference oils aged at the same rates as oils in interaction with plastic packaging.

In the case of IC3 calculated on the PLA–olive oil data (Fig. 5), the same three fluorophores were extracted and contributed to the evolution of proportions during 30 days of contact. However, in this case, the evolution showed a clear interaction effect especially for $t=20$ days. We can clearly notice that the IC3 proportions of the olive oil samples after 20 days of interaction at 40 °C remain at the

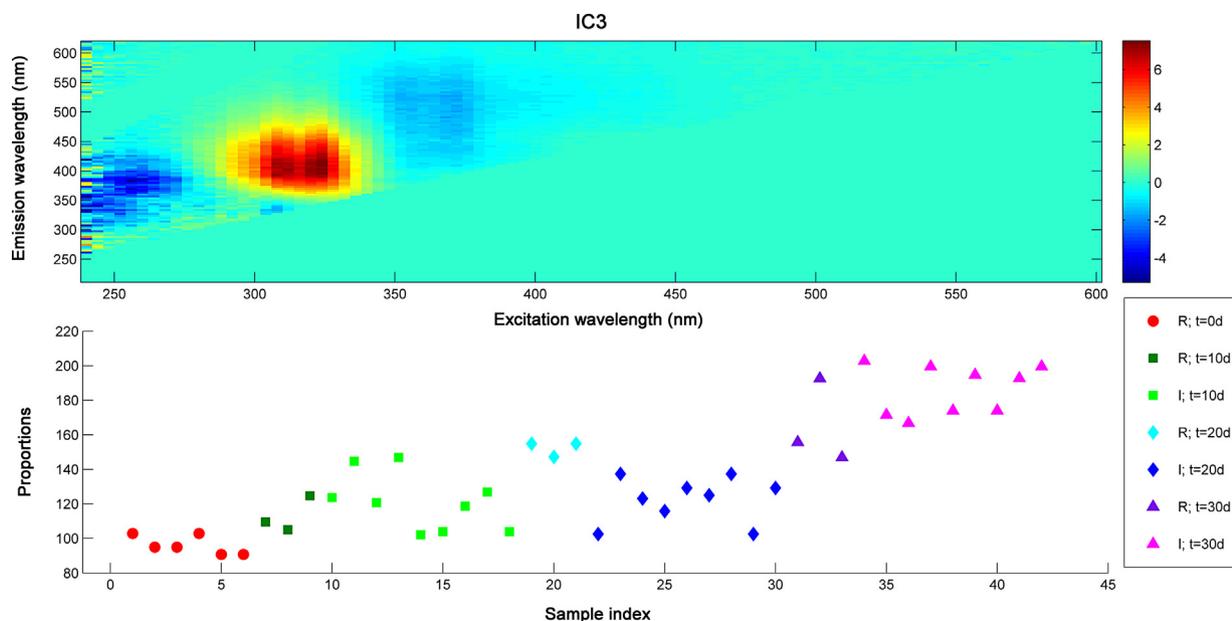


Fig. 4. Proportions of olive oil samples in contact with polypropylene (PP) after 10, 20 and 30 days of interaction (R: reference oil; I: oil in interaction with plastics) and extracted signal on IC3.

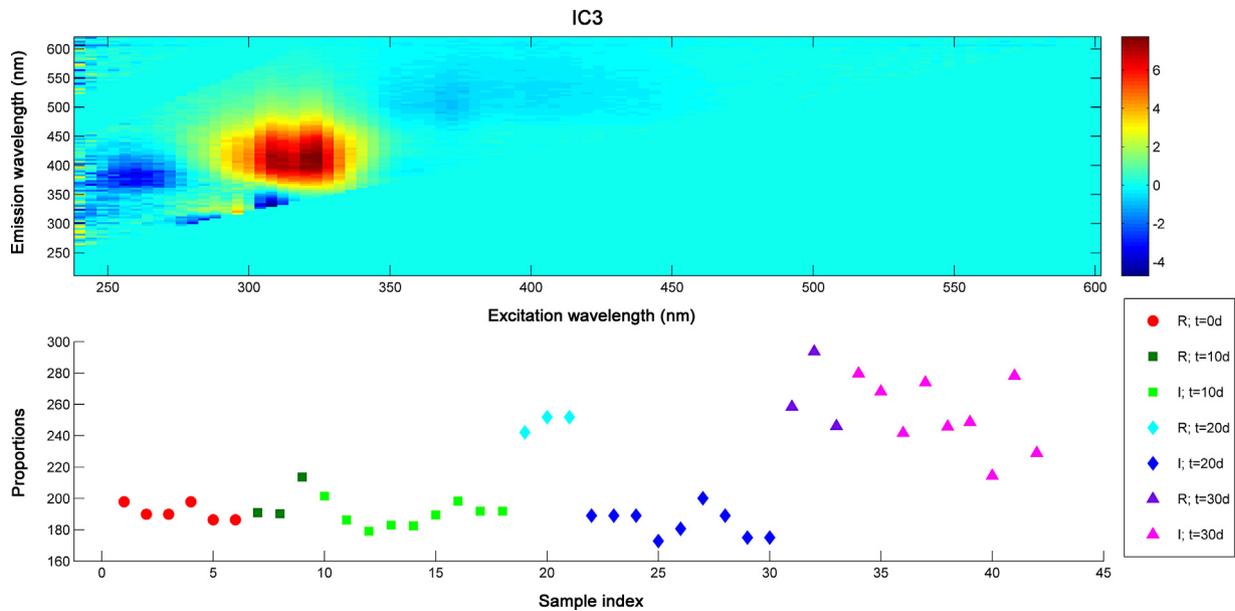


Fig. 5. Proportions of olive oil samples in contact with polylactide (PLA) after 10, 20 and 30 days of interaction (R: reference oil; I: oil in interaction with plastics) and extracted signal on IC3.

same level as oils at $t=0$ and $t=10$ days while those of reference oils at $t=20$ days increased. These differences in the behaviors of reference olive oils and those in interaction with PLA show that reference oils aged faster than oils in contact, meaning that primary oxidation products were generated in larger quantities in those oils. This apparent stabilization of oils in contact with PLA could be related to a migration of substances with antioxidant activity into the oils, limiting their oxidation. After 30 days of contact, all olive oil proportions reached the same level of oxidation which is probably due to the fact that molecules with antioxidant activity were already consumed. Substances with antioxidant activities are probably hindered amine light stabilizers (HALS) which were previously identified in our PLA trays [51]. For many polymeric materials, HALSs are remarkably effective

antioxidants both at the high temperatures of processing and at the much lower temperatures of use [52,53].

IC4 calculated on the two data sets extracted two fluorophores (see Table 2). The second one, with a negative contribution, corresponds to the same fluorophore extracted by IC3 in this region and is probably a secondary oxidation product. However, the first fluorophore ($\lambda_{\text{ex}}=240\text{--}260$ nm and $\lambda_{\text{em}}=300\text{--}360$ nm), with a positive contribution, absorbs mainly around 240 nm. This fluorophore is probably a primary oxidation product given that primary oxidation products absorb around 232 nm and since it is inversely correlated to the other fluorophore which is a secondary oxidation product.

In the case of PP–olive oil interaction (Fig. 6), the IC4 proportions of all samples showed a decreasing trend with the

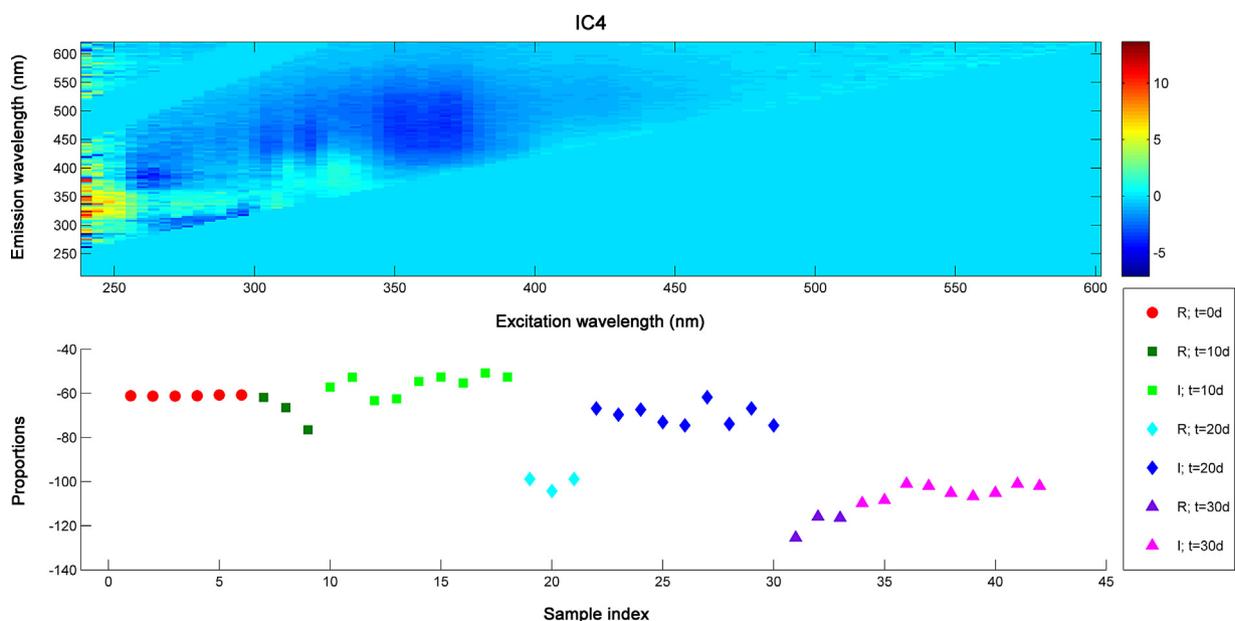


Fig. 6. Proportions of olive oil samples in contact with polypropylene (PP) after 10, 20 and 30 days of interaction (R: reference oil; I: oil in interaction with plastics) and extracted signal on IC4.

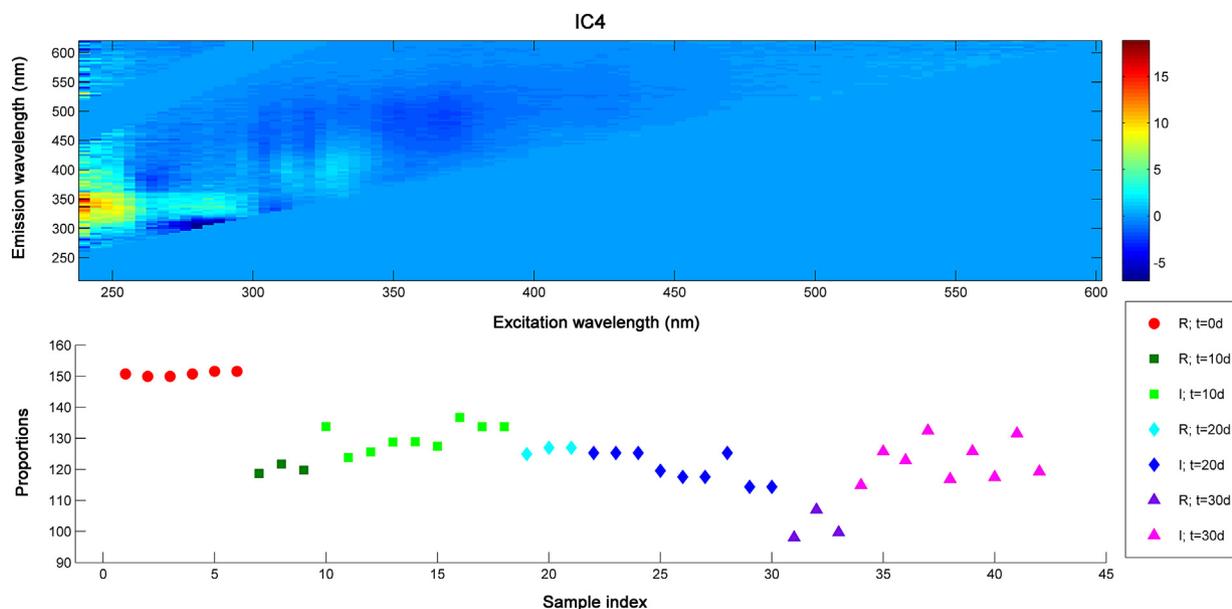


Fig. 7. Proportions of olive oil samples in contact with polypropylene (PLA) after 10, 20 and 30 days of interaction (R: reference oil; I: oil in interaction with plastics) and extracted signal on IC4.

interaction time which could be related to the fact that the detected primary oxidation products are further oxidized (their intensity is decreasing) into secondary oxidation products (newly formed products with increasing intensity). Moreover, all reference oils aged faster than oils in contact. Once again, this apparent stabilization could be due to substances with antioxidant activities present in the polymer and which migrated into the oils in contact slowing their oxidation. In the case of PP packaging, migrating substances with antioxidant activity are probably antioxidants from the family of Irganox and Irgafos, commonly used in PP formulations as well as hindered amines light stabilizers (HALS) [13,54]. The same stabilization was noticed in the case of PLA–olive oil interaction (Fig. 7), especially after 30 days where reference oils aged faster than oils in contact.

The general purpose of ICA is to extract pure source signals from the mixed initial data. In our case, this objective was fulfilled in IC1 and IC2. In the cases of IC3 and IC4, we notice that ICA extracted several fluorophores. In fact, since the degradation of primary oxidation products generates secondary oxidation products, the corresponding fluorophores were found in the same IC highlighting the capacity of ICA to extract, in the same signals, contributions from chemical constituents that are not independent, which can facilitate the interpretation of extracted signals and their relations.

3.2. Peroxide value (PV) and free acidity (FA)

After interpreting the results of ICA on 3D-front-face fluorescence spectra, we noticed that we highlighted the oxidation phenomena of olive oil and the influence of a presumed migration instead of showing directly the migrating substances. Therefore, peroxide value (PV) and free acidity (FA) of all olive oil samples were measured in order to validate the results obtained with ICA. In fact, PV and FA are two of the most frequently determined quality parameters during oil storage. The determination of these two indices is important to evaluate the degree of deterioration of olive oil. PV and FA are measures of total hydroperoxides (primary oxidation products) and hydrolytic rancidity (free fatty acids), respectively [55]. In the following, values are presented as means \pm 2 SEM (standard error of the mean) calculated on the means of the 2 replicates carried out on the three flasks for each

contact time. In the case of reference oils and since only one flask was considered, no error is associated to the value. This procedure was adopted in order to highlight variabilities between the different flasks for each contact time; given that the measurements (PV and FA) were highly repeatable.

PV of oils at $t=0$ days was around $16.74 \text{ meq O}_2 \text{ kg}^{-1}$ and then increased to $29.23 \text{ meq O}_2 \text{ kg}^{-1}$ in reference oils; while oils in interaction with PP and PLA had PVs around $24 \text{ meq O}_2 \text{ kg}^{-1}$ even after 30 days at 40°C (Fig. 8). In all cases, PVs of olive oils increased after 30 days at 40°C which means that hydroperoxides are formed and olive oils samples are mainly in their first stage of oxidation. These values are in general agreement with the literature for olive oil submitted to accelerated aging conditions for 30 days at 40°C [56,57]. The slow increasing trend in the case of oils in contact with

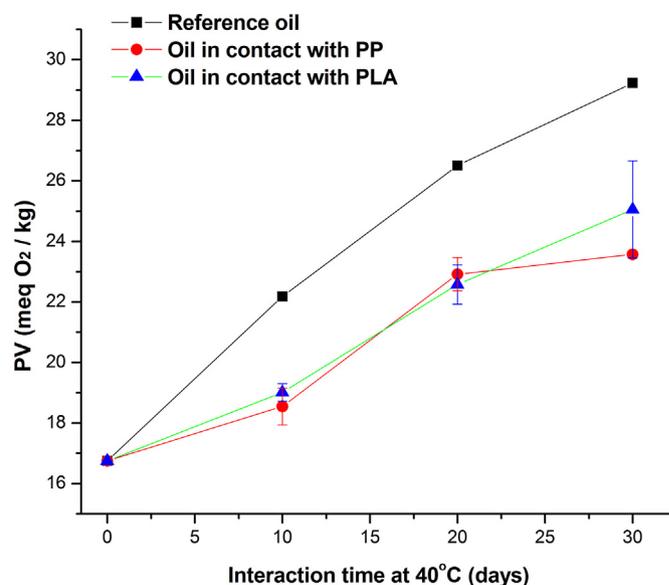


Fig. 8. Peroxide value (PV) of extra virgin olive oil as a function of interaction time for reference oils and those in contact with polypropylene (PP) and polylactide (PLA) packaging materials.

plastic packaging confirms the slowing down of the oxidation of olive oil which confirms the results obtained by IC3.

Free acidity (FA) is related to the degree of hydrolysis undergone by fatty acids during lipid oxidation [58]. FA was around 0.46% for reference olive oil at $t = 0$ days. It barely increased in reference oils and oils in contact with PLA to reach a maximum value of around 0.54% (Fig. 9). However, for oils in contact with PP plastic packaging, a clear increase in FA was noticed during the 30 days of interaction, reaching a maximum value of around 0.80% (Fig. 9). Since all samples were submitted to the same conditions, the clear increase in FA in the case of oils in contact with PP leads us to think that this is related to the plastic packaging itself. In fact, various possibilities can be proposed. A migration of antacids like zinc and calcium stearate or inorganic pigments commonly used in PP [59] formulations could be the reason behind olive oil hydrolysis and free acids formation. In fact, trace metals could interact with minor components in extra virgin olive oil leading to a prooxidant effect [60].

3.3. Quantification of oil sorbed in PP and PLA samples

Sorption of olive oil into PP and PLA packaging materials was studied in order to have a complete idea about food–packaging interactions. It is well known that both volatile and non-volatile compounds of olive oil may be absorbed into the plastic packaging. The sorption of volatiles (flavor and aroma constituents) affects the organoleptic characteristics of olive oil while the sorption of non-volatiles may impact the packaging itself causing a swelling of the polymer which in turn increases both migration of polymer additives into food and penetration of food constituents into the package [2,61,62]. There are few studies dealing with oil sorption in PLA and conventional plastic packaging materials. Johansson and Leufvén [63] quantified the amounts of oil sorbed by polymer films after 40 days of contact at room temperature, which were about 27.5 mg dm^{-2} for high density polyethylene (HDPE), 14.5 mg dm^{-2} for amorphous polyethylene terephthalate (APET) and 5 mg dm^{-2} for PP. Arora and Halek [64] reported that the sorption of triglycerides was higher in PP than in PET after 10 days at 23°C and depended on the nature of the triglyceride. In PP, sorption was 4.4 mg dm^{-2} for tripalmitin, 2.93 mg dm^{-2} for triolein and 1.3 mg

dm^{-2} for trilinolein, while in PET levels were around 1.2 mg dm^{-2} , 0.6 mg dm^{-2} and 0.3 mg dm^{-2} , respectively. Looking at these levels, we can clearly notice the existence of a divergence between the amounts of sorbed oils in plastic packaging materials reported in the literature, which could be due to the experimental procedures, sample characteristics etc. However, the general trend of oil sorption regarding the polymeric nature of the material could be interpreted by simple physico-chemical considerations. In fact hydrophobic and rubbery polyolefins generally sorb more oil than glassy and more polar polymers [65].

In our case, the amount of sorbed olive oil was quantified in PP and PLA plastic packaging after 10, 20 and 30 days of contact. The amount of olive oil sorbed in PP increased with the interaction time. It was approximately $12.65 \pm 0.96 \text{ mg dm}^{-2}$ at 10 days; it increased slightly to $15.16 \pm 1.77 \text{ mg dm}^{-2}$ at 20 days and then reached $17.30 \pm 0.34 \text{ mg dm}^{-2}$ after 30 days of contact. In the case of PLA, the amount of sorbed olive oil was around $11.71 \pm 2.49 \text{ mg dm}^{-2}$ throughout the interaction test, with no increasing trend even after 30 days of contact. Sorption of rapeseed oil in PLA trays was measured by Salazar et al. [65] and quantified amounts were around $10 \pm 1 \text{ mg dm}^{-2}$ (rapeseed oil) and $15 \pm 1 \text{ mg dm}^{-2}$ (rapeseed oil with β -carotene) after 28 days of contact at 40°C . These results are in full agreement with ours which leads us to think that probably our PLA trays reached apparent sorption equilibrium after the first 10 days of contact. PP sorbed more oil than PLA which could be explained by the fact that PP is more hydrophobic and rubbery polymer than PLA. In all cases, olive oil sorption quantified in PP and PLA packaging samples could probably lead to the swelling of the polymer which might enhance the migration of additives into olive oil.

4. Conclusion

The potential of 3D-front-face fluorescence spectroscopy combined with independent components analysis (ICA) was presented in this paper, for the purpose of evaluating interaction phenomena between PP and PLA packaging materials and olive oil. ICA proved to be an effective tool to simplify the analysis of 3D-fluorescence spectra. ICA revealed four groups of chemically interpretable fluorophores. In all four cases, the extracted fluorophores were related to compounds initially present in olive oil or to oxidation products. No fluorophores were directly related to migrating substances from plastic packaging materials. Nevertheless, ICA was able to highlight an effect of a probable migration on the oxidative stability of olive oil during the 30 days of interaction tests. Migrants with antioxidant activity had probably intervened in the oxidation process of olive oil delaying its degradation and stabilizing oils in contact with plastic. One can assume that this protection could be beneficial for the packaged olive oil; however, no clear conclusion could be stated since we do not have a clear knowledge about the future of the migrating substances and their degradation products in the olive oil. Peroxide values and free acidity values helped to draw conclusions comparable to those obtained by ICA, related to migration from plastics into oil. Sorption studies conducted on plastics after interaction proved that olive oil sorbed into the polymeric matrix, which could probably induce a swelling of the polymer and thus promote migration.

Acknowledgments

Authors would like to acknowledge the Lebanese National Council for Scientific Research, the Doctoral School of Sciences and Technology in the Lebanese University and the "Agence Universitaire de la Francophonie" – Middle East office for their financial support to accomplish this work.

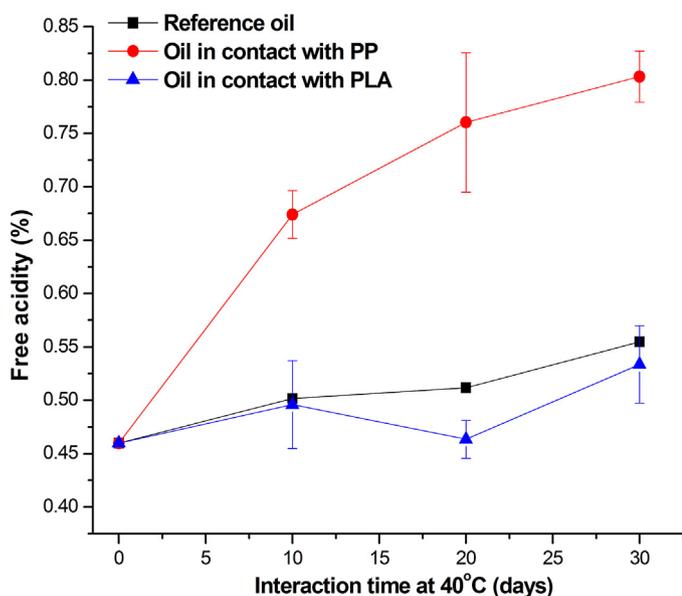


Fig. 9. Free acidity (FA) of extra virgin olive oil as a function of interaction time for reference oils and those in contact with polypropylene (PP) and polylactide (PLA) packaging materials.

References

- [1] T. Cecchi, P. Passamonti, P. Cecchi, Is it advisable to store olive oil in PET bottles? *Food Rev. Int.* 25 (2009) 271–283.
- [2] A. Kiritsakis, A. Kanavouras, K. Kiritsakis, Chemical analysis, quality control and packaging issues of olive oil, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 104 (2002) 628–638.
- [3] G. Pristouri, A. Badeka, M.G. Kontominas, Effect of packaging material headspace, oxygen and light transmission, temperature and storage time on quality characteristics of extra virgin olive oil, *Food Control* 21 (2010) 412–418.
- [4] R. Auras, B. Harte, S. Selke, An overview of polylactides as packaging materials, *Macromol. Biosci.* 4 (2004) 835–864.
- [5] K. Bhunia, S.S. Sablani, J. Tang, B. Rasco, Migration of chemical compounds from packaging polymers during microwave, conventional heat treatment, and storage, *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.* 12 (2013) 523–545.
- [6] V. Gnanasekharan, J.D. Floros, Migration and sorption phenomena in packaged foods, *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 37 (1997) 519–559.
- [7] V. Ducruet, O. Vitrac, P. Saillard, E. Guichard, A. Feigenbaum, N. Fournier, Sorption of aroma compounds in PET and PVC during the storage of a strawberry syrup, *Food Addit. Contam.* 24 (2007) 1306–1317.
- [8] Commission regulation (EU) No. 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food, *Off. J. Eur. Union Comm.*
- [9] C. Nerin, P. Alfaro, M. Aznar, C. Domeño, The challenge of identifying non-intentionally added substances from food packaging materials: a review, *Anal. Chim. Acta* 775 (2013) 14–24.
- [10] K. Grob, P. Camus, N. Gontard, H. Hoellinger, C. Joly, A.C. Macherey, D. Masset, F. Nesslany, J.F. Régner, A.M. Riquet, P. Saillard, D. Ribera, Need for a better safety evaluation of food contact materials produced from resins, *Food Control* 21 (2010) 763–769.
- [11] R.S. García, A.S. Silva, I. Cooper, R. Franz, P.P. Losada, Revision of analytical strategies to evaluate different migrants from food packaging materials, *Trends Food Sci. Technol.* 17 (2006) 354–366.
- [12] E.J. Quinto-Fernández, C. Pérez-Lamela, J. Simal-Gándara, Analytical methods for food-contact materials additives in olive oil simulant at sub-mg kg⁻¹ level, *Food Addit. Contam.* 20 (2003) 678–683.
- [13] M.S. Dopico-García, J.M. López-Vilariño, M.V. Gonzalez-Rodríguez, Antioxidant content of and migration from commercial polyethylene, polypropylene, and polyvinyl chloride packages, *J. Agric. Food Chem.* 55 (2007) 3225–3231.
- [14] J. López-Cervantes, P. Paseiro-Losada, Determination of bisphenol A in, and its migration from, PVC stretch film used for food packaging, *Food Addit. Contam.* 20 (2003) 596–606.
- [15] A. Fankhauser-Noti, K. Grob, Migration of plasticizers from PVC gaskets of lids for glass jars into oily foods: amount of gasket material in food contact, proportion of plasticizer migrating into food and compliance testing by simulation, *Trends Food Sci. Technol.* 17 (2006) 105–112.
- [16] G. McCombie, A. Harling-Vollmer, M. Morandini, G. Schmäschke, S. Pechstein, W. Altkofer, M. Biedermann, S. Biedermann-Brem, M. Zurfluh, G. Sutter, M. Landis, K. Grob, Migration of plasticizers from the gaskets of lids into oily food in glass jars: a European enforcement campaign, *Eur. Food Res. Technol.* 235 (2012) 129–137.
- [17] H. Soto-Valdez, J.W. Gramshaw, H.J. Vandenburg, Determination of potential migrants present in Nylon 'microwave and roasting bags' and migration into olive oil, *Food Addit. Contam.* 14 (1997) 309–318.
- [18] T.H. Begley, J.E. Biles, C. Cunningham, O. Piringir, Migration of a UV stabilizer from polyethylene terephthalate (PET) into food simulants, *Food Addit. Contam.* 21 (2004) 1007–1014.
- [19] M. Monteiro, C. Nerin, F.G.R. Reyes, Migration of Tinuvin P, a UV stabilizer, from PET bottles into fatty-food simulants, *Packag. Technol. Sci.* 12 (1999) 241–248.
- [20] N.H. Stoffers, F. Brandl, J.P.H. Linssen, R. Franz, Development and validation of analytical methods for monomeric and oligomeric migrants from nylon 12 packaging materials, *Food Addit. Contam.* 20 (2003) 410–416.
- [21] M. Dopico-García, C. Cela-Perez, J.M. Lopez-Vilarino, M.V. Gonzalez-Rodríguez, L.F. Barral-Losada, An approach to imprint irganox 1076: potential application to the specific migration test in olive oil, *J. Appl. Polym. Sci.* 119 (2011) 2866–2874.
- [22] M. Biedermann, K. Grob, GC method for determining polyadipate plasticizers in foods: transesterification to dibutyl adipate, conversion to migrating polyadipate, *Chromatographia* 64 (2006) 543–552.
- [23] M. Biedermann, K. Fiselier, G. Marmiroli, G. Avanzini, E. Rutschmann, S. Pfenninger, K. Grob, Migration from the gaskets of lids into oily foods: first results on polyadipates, *Eur. Food Res. Technol.* 226 (2008) 1399–1407.
- [24] J. Maalouly, N. Hayeck, A. Kassouf, D.N. Rutledge, V. Ducruet, Chemometric tools to highlight possible migration of compounds from packaging to sunflower oils, *J. Agric. Food Chem.* 61 (2013) 10565–10573.
- [25] F. Peña, S. Cárdenas, M. Gallego, M. Valcárcel, Direct screening of olive oil samples for residual benzene hydrocarbon compounds by headspace–mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 526 (2004) 77–82.
- [26] V.T. Papoti, M.Z. Tsimidou, Looking through the qualities of a fluorimetric assay for the total phenol content estimation in virgin olive oil, olive fruit or leaf polar extract, *Food Chem.* 112 (2009) 246–252.
- [27] M. Bengana, A. Bakhouch, J. Lozano-Sánchez, Y. Amir, A. Youyou, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, Influence of olive ripeness on chemical properties and phenolic composition of Chemlal extra-virgin olive oil, *Food Res. Int.* 54 (2013) 1868–1875.
- [28] D. Airado-Rodríguez, I. Durán-Merás, T. Galeano-Díaz, J.P. Wold, Front-face fluorescence spectroscopy: a new tool for control in the wine industry, *J. Food Compos. Anal.* 24 (2011) 257–264.
- [29] J.H. Christensen, A.B. Hansen, J. Mortensen, O. Andersen, Characterization and matching of oil samples using fluorescence spectroscopy and parallel factor analysis, *Anal. Chem.* 77 (2005) 2210–2217.
- [30] P. Valderrama, P.H. Março, N. Locquet, F. Ammari, D.N. Rutledge, A procedure to facilitate the choice of the number of factors in multi-way data analysis applied to the natural samples: application to monitoring the thermal degradation of oils using front-face fluorescence spectroscopy, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 106 (2011) 166–172.
- [31] N. Tena, R. Aparicio, D.L. García-González, Chemical changes of thermoxidized virgin olive oil determined by excitation–emission fluorescence spectroscopy (EEFS), *Food Res. Int.* 45 (2012) 103–108.
- [32] F. Guimet, R. Boqué, J. Ferré, Application of non-negative matrix factorization combined with Fisher's linear discriminant analysis for classification of olive oil excitation–emission fluorescence spectra, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 81 (2006) 94–106.
- [33] F. Guimet, J. Ferré, R. Boqué, M. Vidal, J. Garcia, Excitation–emission fluorescence spectroscopy combined with three-way methods of analysis as a complementary technique for olive oil characterization, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 9319–9328.
- [34] E. Sikorska, I. Khmelinskii, M. Sikorski, Analysis of olive oils by fluorescence spectroscopy: methods and applications, in: B. Dimitrios (Ed.), *Olive Oil-Constituents, Quality, Health Properties and Bioconversions*, Intech, 2012 chapter 4.
- [35] D.N. Rutledge, D. Jouan-Rimbaud Bouveresse, Independent components analysis with the JADE algorithm, *TrAC Trends Anal. Chem.* 50 (2013) 22–32.
- [36] F. Ammari, C.B.Y. Cordella, N. Boughanmi, D.N. Rutledge, Independent components analysis applied to 3D-front-face fluorescence spectra of edible oils to study the antioxidant effect of *Nigella sativa* L. extract on the thermal stability of heated oils, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 113 (2012) 32–42.
- [37] Materials and articles in contact with foodstuffs–Plastics-Part 2: test methods for overall migration into olive oil by total immersion, *XP ENV 1186-2*.
- [38] L. De Lathauwer, B. De Moor, J. Vandewalle, An introduction to independent component analysis, *J. Chemom.* 14 (2000) 123–149.
- [39] J.V. Stone, Independent component analysis: an introduction, *Trends Cogn. Sci.* 6 (2002) 59–64.
- [40] A. Hyvärinen, E. Oja, A fast fixed-point algorithm for independent component analysis, *Neural Comput.* 9 (1997) 1483–1492.
- [41] A.J. Bell, T.J. Sejnowski, An information-maximization approach to blind separation and blind deconvolution, *Neural Comput.* 7 (1995) 1129–1159.
- [42] D. Jouan-Rimbaud Bouveresse, A. Moya-González, F. Ammari, D.N. Rutledge, Two novel methods for the determination of the number of components in independent components analysis models, *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 112 (2012) 24–32.
- [43] Commission regulation (EEC) No. 2568/91 of 11 July 1991 on the characteristics of olive oil and olive-residue oil and on the relevant methods of analysis, *Off. J. European Commission*.
- [44] R. Cheikhousman, M. Zude, D.J.R. Bouveresse, C.L. Léger, D.N. Rutledge, I. Birlouez-Aragon, Fluorescence spectroscopy for monitoring deterioration of extra virgin olive oil during heating, *Anal. Bioanal. Chem.* 382 (2005) 1438–1443.
- [45] M. Zandomeneghi, L. Carbonaro, C. Caffarata, Fluorescence of vegetable oils: olive oils, *J. Agric. Food Chem.* 53 (2005) 759–766.
- [46] G. Beltrán, A. Jiménez, C. del Rio, S. Sánchez, L. Martínez, M. Uceda, M.P. Aguilera, Variability of vitamin E in virgin olive oil by agronomical and genetic factors, *J. Food Compos. Anal.* 23 (2010) 633–639.
- [47] M. Ricca, V. Foderà, V. Vetri, G. Buscarino, M. Montalbano, M. Leone, Oxidation processes in Sicilian olive oils investigated by a combination of optical and EPR spectroscopy, *J. Food Sci.* 77 (2012) C1084–C1089.
- [48] T. Verleyen, A. Kamal-Eldin, C. Dobarganes, R. Verhe, K. Dewettinck, A. Huyghebaert, Modeling of alpha-tocopherol loss and oxidation products formed during thermoxidation in triolein and tripalmitin mixtures, *Lipids* 36 (2001) 719–726.
- [49] P. Goupy, C. Dufour, M. Loonis, O. Dangles, Quantitative kinetic analysis of hydrogen transfer reactions from dietary polyphenols to the DPPH radical, *J. Agric. Food Chem.* 51 (2003) 615–622.
- [50] C. Dufour, M. Loonis, Flavonoids and their oxidation products protect efficiently albumin-bound linoleic acid in a model of plasma oxidation, *Biochim. Biophys. Acta* 1770 (2007) 958–965.
- [51] A. Gratia, D. Merlet, V. Ducruet, C. Lythaud, Development of spectroscopic method to assess the composition of food contact biobased materials: use of NMR, (Poster presentation), Proceedings of the 4th International Conference on Biodegradable and Biobased Polymers, 1–3 October, Rome, Italy, (2013).
- [52] M.R.L. Paine, P.J. Barker, S.J. Blanksby, Characterising in situ activation and degradation of hindered amine light stabilisers using liquid extraction surface analysis–mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta* 808 (2014) 190–198.
- [53] G. Gryn'ova, K. Ingold, M. Coote, New insights into the mechanism of amine/nitroxide cycling during the hindered amine light stabilizer inhibited oxidative degradation of polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 12979–12988.
- [54] C. Duval, Polypropylènes (PP), *Tech. l'ingénieur*, AM 3 320.
- [55] R. Farhoosh, S. Pazhouhanmehr, Relative contribution of compositional parameters to the primary and secondary oxidation of canola oil, *Food Chem.* 114 (2009) 1002–1006.

- [56] V. Mancebo-Campos, G. Fregapane, M. Desamparados Salvador, Kinetic study for the development of an accelerated oxidative stability test to estimate virgin olive oil potential shelf life, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 110 (2008) 969–976.
- [57] S. Calligaris, S. Sovrano, L. Manzocco, M.C. Nicoli, Influence of crystallization on the oxidative stability of extra virgin olive oil, *J. Agric. Food Chem.* 54 (2006) 529–535.
- [58] E.P. Botosoa, C. Chèné, R. Karoui, Use of front face fluorescence for monitoring lipid oxidation during ageing of cakes, *Food Chem.* 141 (2013) 1130–1139.
- [59] F. Gugumus, in: R. Gachter, H. Müller (Eds.), *Plastics Additives*, third ed., Hanser, Munich, 1990, pp. 48–62.
- [60] E.N. Frankel, Chemistry of extra virgin olive oil: adulteration, oxidative stability, and antioxidants, *J. Agric. Food Chem.* 58 (2010) 5991–6006.
- [61] A. Kanavouras, P. Hernandez-Munoz, F.A. Coutelieres, Packaging of olive oil: quality issues and shelf life predictions, *Food Rev. Int.* 22 (2006) 381–404.
- [62] R. Lebossé, V. Ducruet, A. Feigenbaum, Interactions between reactive aroma compounds from model citrus juice with polypropylene packaging film, *J. Agric. Food Chem.* 45 (1997) 2836–2842.
- [63] F. Johansson, A. Leufvén, Influence of sorbed vegetable oil and relative humidity on the oxygen transmission rate through various polymer packaging films, *Packag. Technol. Sci.* 7 (1994) 275–281.
- [64] A.P. Arora, G.W. Halek, Structure and cohesive energy density of fats and their sorption by polymer films, *J. Food Sci.* 59 (1994) 1325–1327.
- [65] R. Salazar, S. Domenek, V. Ducruet, Interactions of flavoured oil in-water emulsions with polylactide, *Food Chem.* 148 (2014) 138–146.

Résumé

L'aptitude des matériaux plastiques au contact alimentaire (FCMs) et le besoin de les évaluer selon les réglementations en vigueur, nécessitent une meilleure connaissance de leur composition et de leurs phénomènes d'interaction avec les denrées alimentaires au contact. Inspiré des approches globales appliquées en métabolomique, le traitement d'empreintes spectrales et chromatographiques par des méthodes chimiométriques constitue une approche prometteuse en chimie analytique. Nous avons utilisé cette approche pour l'évaluation de la sécurité sanitaire des FCMs par la spectrométrie moyen-infrarouge (MIR), les chromatographies en phases gazeuse et liquide couplées à la spectrométrie de masse (GC-MS et LC-MS) et la fluorescence frontale 3D, couplées à des outils chimiométriques innovants, en particulier l'analyse en composantes indépendantes (ICA). Les traitements chimiométriques ont permis d'extraire l'information pertinente concernant la composition de ces matériaux pour les molécules intentionnellement ajoutées (IAS), figurant dans le règlement UE N°10/2011, mais également pour des molécules non-intentionnellement ajoutées issues de réactivité et de contaminations. Ceci a été montré en particulier pour le suivi du procédé de mise en forme des bouteilles de polyéthylène téréphtalate ainsi que pour la quantification des plastifiants du polylactide. Par ailleurs, ces méthodologies analytiques non-ciblées ont permis la mise en évidence de la réactivité de molécules migrantes à partir des FCMs vers des milieux complexes tels que l'huile d'olive. Le champ d'application des approches développées ne se limite pas à l'étude de la sécurité sanitaire des FCMs et des aliments en contact. Ainsi, une approche par MIR couplée à l'ICA nous a permis d'assurer une séparation efficace entre les principales familles de matériaux d'emballages plastiques, en vue de leur recyclage.

Mots clés : Sécurité sanitaire ; Matériaux au contact des aliments ; NIAS ; Huile d'olive ; Empreinte analytique globale ; Chimiométrie.

Abstract

Compliance of plastic food contact materials (FCMs) with current legal specifications requires a better knowledge of their composition as well as their interaction phenomena with food in contact. Inspired by non-hypothesis driven metabolomics approaches, mining useful information in spectral and chromatographic fingerprints such as those generated by mid-infrared spectroscopy (MIR), gas and liquid chromatography coupled to mass spectrometry (GC-MS and LC-MS) and 3D front face fluorescence spectroscopy, is becoming a key step in recent advancements in analytical chemistry, which we applied for the safety evaluation of FCMs. Innovative chemometric tools were used especially independent components analysis (ICA). In fact, the developed analytical approaches, that combine analytical fingerprints with chemometrics, helped to extract relevant information about the composition of these materials, such as intentionally added substances, listed in the EU regulations N°10/2011, and also unknown molecules resulting from chemical reactivity and contamination. This approach was validated in particular for monitoring polyethylene terephthalate bottles manufacturing process as well as for the quantification of plasticizers in polylactide. Moreover, the proposed non-targeted methodologies proved their efficiency in highlighting the reactivity of migrating compounds from FCMs into complex foodstuffs such as olive oils. The scope of the developed approaches is not limited to the study of FCMs safety. The combination of MIR fingerprints with ICA allowed us to ensure an effective separation of the main plastic packaging materials. This approach could easily find applications in the sorting of plastic wastes prior to recycling.

Keywords: Food safety; Food contact materials; NIAS; Olive oil; Analytical fingerprint; Chemometrics.