

Prélèvements de terrain et préparations d'échantillons végétaux en vue de l'analyse d'éléments minéraux : Quels gants choisir ?

Dominique Orignac ¹, Pierre Masson ¹, Mireille Barbaste ¹

Résumé : *Les études de suivi d'écosystèmes naturels ou cultivés se traduisent sur le terrain par la collecte puis l'analyse de nombreux échantillons : sols, végétaux, litières. La collecte des échantillons de végétaux et de litières est souvent mal aisée et nécessite de trier manuellement, les matériaux recueillis. Afin d'éviter les blessures et le travail continu en milieu humide, l'emploi de gants est courant. Mais rapidement des questions se posent : Quels types de gants choisir ? Le risque de contamination est-il réellement minimisé ou peut-il être accru par l'utilisation de gants ? Pour cette étude, plusieurs types de gants ont été testés : latex, vinyle, nitrile, poudrés ou non. Les gants les mieux adaptés à la préparation d'échantillons de plantes en vue de l'analyse des éléments minéraux (éléments essentiels ou contaminants) sont les gants en vinyles non poudrés. Un lavage préalable des gants, avec de l'eau bi-permutée distillée peut être nécessaire.*

Mots clés : gants, poudrés, analyse, minéraux, plantes

Introduction

La détection de carences minérales d'une plante, le suivi des contaminations par des éléments en traces métalliques d'espèces végétales cultivées ou d'espèces sauvages, l'évaluation des transferts des éléments minéraux entre la plante et son milieu (air, sol, eau) font appel à l'analyse des composés minéraux des plantes. La première étape de l'analyse est, dans tous les cas, le prélèvement des échantillons, que cela soit sur le terrain ou dans des pots (conditions de culture contrôlées). Des précautions sont généralement prises quant aux outils utilisés (couteaux ou ciseaux en céramique limitant les contaminations en Fe, Cr, Ni et Mn). L'échantillon est ensuite préparé : réduit, trié, compté... Les prélèvements et les préparations sont, dans la plupart des cas, manuels. Des gants jetables sont couramment utilisés pour éviter les blessures (piques, coupures) et éviter de garder les mains en contact avec l'humidité des échantillons. Plusieurs types de gants sont commercialisés : latex, vinyle (PVC), nitrile, poudrés ou non... Le choix du type de gant est alors critique. Si les informations sur la protection obtenue grâce au port des gants vis-à-vis des différentes familles de composés chimiques sont facilement accessibles (ED112, INRS). Il est difficile d'obtenir des fournisseurs la composition exacte des gants qu'ils commercialisent afin d'évaluer les contaminations qu'ils pourraient apporter. Des données sont disponibles auprès des centres hospitaliers universitaires pour quelques marques de gants (« prodhybase » du CHU de Lyon par exemple) et auprès de l'INRS (Meyer et al, 1997). Or la plupart des matières plastiques contiennent des minéraux : résidus de catalyseurs, stabilisants, plastifiants, colorants. De plus, la littérature scientifique internationale est très discrète sur le sujet du choix des gants en fonction des manipulations à réaliser ; on note cependant une étude de 1996 (Friel *et al*, 1996). Elle concerne l'évaluation des contaminations apportées par des gants en latex et vinyle poudrés

¹ US1118 USRAVE – INRA, F-33883 Villenave d'Ornon Cedex

☎ 05 57 12 23 98

✉ barbaste@bordeaux.inra.fr

ou non poudrés utilisés pour la préparation d'échantillons biologiques. L'analyse est faite, après trempage des gants dans des bains acides (0,2M HNO₃), directement sur la solution de trempage par spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et par spectrométrie de masse par plasma à couplage inductif (ICP-MS). Cette étude est menée dans des conditions d'analyse rigoureuse et donne de bons éléments d'information. Cependant, les auteurs se sont placés dans le cas extrême de l'extraction des éléments minéraux des gants par trempage dans de l'acide nitrique ce qui correspond rarement aux conditions que l'on peut retrouver lors du prélèvement ou de la préparation d'échantillons de terrain. De plus, ils n'ont pas étudié les gants en nitrile qui sont, à présent, couramment utilisés pour la protection des mains des manipulateurs dans les laboratoires en remplacement des gants en latex très allergisants. Ces gants nitriles peuvent être disponibles pour les préleveurs dans leur unité de recherche. Le but de notre étude était d'évaluer, dans des conditions semblables aux conditions de prélèvement, les contaminations minérales apportées par différents types de gants : en nitrile, vinyle, latex, poudrés ou non poudrés

1. Description du matériel et des méthodes

1.1 Matériels et solvants

L'eau employée pour les manipulations est bi-permutée distillée. Elle a des caractéristiques proches de l'eau qui peut être retrouvée à la surface des échantillons : pH = 6,5, r = 0,5 MΩ. Le choix a été fait de n'employer ni de l'eau courante (la contamination due aux gants aurait pu être difficile à identifier) ni de l'eau ultra pure (r = 18,2 MΩ) qui aurait eu tendance à extraire plus d'éléments que l'eau qui peut être retrouvée sur les échantillons de végétaux.

L'acide nitrique employé est de l'acide nitrique concentré de qualité analytique (69-70 % Baker analyzed)

Les fioles de 100 ml utilisées sont de classe A. Toute la verrerie de laboratoire employée (fioles de 100 ml, éprouvettes graduées, entonnoirs en polypropylène, bouchons en polypropylène) a été, avant d'être utilisée, mise à tremper dans des bains d'acide nitrique à 10 %, puis rincée à l'eau bi-permutée distillée, et enfin mise à sécher à l'abri de la poussière. Les pissettes en polypropylène sont à usage exclusif d'eau bi-permutée distillée dans le laboratoire et sont utilisées pour l'ensemble des essais accrédités.

L'analyse des éléments majeurs (Al, B, Ca, Mg, Na, P, K) est effectuée sur ICP-OES Vista (Varian, Mulgrave, Australia) en utilisant les méthodes accréditées par le COFRAC à l'USRAVE (accréditation 1-1838 portée disponible sur www.cofrac.fr). L'analyse des éléments en traces (Cr, Fe, Mn, Co, Ni, Zn, Cu, As, Mo, Cd, Pb) est réalisée sur ICP-MS X Série II (Thermo Elemental, Winsford, Royaume Uni). Trois blancs constitués d'eau bi-permutée distillée ont été introduits dans la série analytique. Les résultats donnés sont les concentrations mesurées dans les échantillons inconnus auxquelles ont été soustraites les valeurs mesurées dans les blancs.

Les gants ayant fait l'objet de l'étude sont décrits dans le **tableau 1**. Ils proviennent de boîtes neuves, ouvertes spécifiquement pour réaliser cette étude. Ces boîtes étaient similaires (boîtes en carton 22 cm x 12 cm, avec une ouverture 12-17 cm x 4-7 cm détachable sur le dessus) achetées en même temps chez un même revendeur et stockées de façon identique à l'intérieur de l'unité.

Fabricant	Marque	Matière	Poudré	Couleur	Numéro
France sécurité	EPIKA	Latex	Oui	Blanc	1
Ansell	Conform +	Latex	Oui	Blanc	2
Semperit	SEMPERGUARD	Latex	Oui	Blanc	3
Semperit	SEMPERGUARD	Latex	Non	Blanc	4
Interpack	PHARMADIS	Vinyle	Oui	Transparent	5
France sécurité	EPIKA	Vinyle	Non	Transparent	6
Best manufacturing	N-DEX	Nitrile	Non	Bleu	7
Ansell	TOUCHNTUFF	Nitrile	Oui	Vert	8
Ansell	TOUCHNTUFF	Nitrile	Non	Vert	9

Tableau 1 : gants testés dans cette étude

1.2 Méthodes

Deux modes opératoires ont été employés pour chaque type de gants. Les manipulations ont été répétées trois fois dans les deux cas.

1.2.a Cas 1 : Essais avec des gants non préalablement rincés

Dans un premier temps, le manipulateur enfle le gant sur une main afin d'être dans les conditions les plus proches des conditions de manipulation d'échantillons végétaux frais. Puis, le gant est rincé à l'aide de la pissette préalablement remplie de 90 ml d'eau bi-permutée distillée par de petites fractions successives jusqu'à vidage complet de la pissette. Pendant le rinçage, les extrémités des doigts pouce index et majeurs équipés du gant sont frottés entre eux. La totalité de l'eau de lavage des gants est récupéré dans une fiole de 100 ml contenant 2 ml d'acide nitrique concentré. La fiole est ensuite complétée avec de l'eau bi-permutée distillée. Les fioles sont ensuite bouchées avec des bouchons en polypropylène puis agitées. Chaque manipulation a été répétée trois fois.

1.2.b Cas 2 : Essais avec des gants préalablement rincés

Le manipulateur équipe ses deux mains d'une paire de gants et les rince sous un flux d'eau bi-permutée distillée. Puis la manipulation décrite dans le cas 1 est effectuée.



Figure 1 : mime contact : matière humide / gant



Figure 2 : rinçage de gants (nitrile)

2. Résultats

Pour la plupart des éléments, aucun enrichissement significatif n'a pu être montré (valeur en dessous des seuils de quantification des méthodes d'analyse employées). Les valeurs de limite de quantification sont données pour chaque élément dans le **tableau 2**, afin de permettre au lecteur d'évaluer le risque pris en fonction de la concentration qu'il recherche dans la matrice qu'il aura à manipuler.

Des concentrations significatives, par rapport aux techniques analytiques employées pour cette étude, ont été mesurées principalement pour Ca, Na, Zn pour plusieurs types de gants (**tableau 3**). Le gant numéroté 8 dans notre essais a enrichi, de façon significative, en de nombreux éléments (Ca, K, Mg, Na, Fe, Mn, Ni, Zn, Co), l'eau mimant une manipulation d'échantillon de végétal humide.

Elément	Unité	LQ
Al	mg.L ⁻¹	< 0,05
As	µg. L ⁻¹	< 0,5
B	mg.L ⁻¹	< 0,02
Cd	µg.L ⁻¹	< 0,01
Ca	mg.L ⁻¹	< 0,1
Cr	µg.L ⁻¹	< 0,4
Co	µg.L ⁻¹	< 0,02
Cu	µg.L ⁻¹	< 0,8
Fe	µg.L ⁻¹	< 7
K	mg.L ⁻¹	< 0,2
Mg	mg.L ⁻¹	< 0,04
Mn	µg.L ⁻¹	< 0,3
Mo	µg.L ⁻¹	< 0,05
Na	mg.L ⁻¹	< 0,02
Ni	µg.L ⁻¹	< 0,9
P	mg.L ⁻¹	< 0,2
Pb	µg.L ⁻¹	< 0,5
Zn	µg.L ⁻¹	< 6

Tableau 2 : limites de quantification atteintes

Gant	Ca mg/L	K µg/L	Mg µg/L	Na µg/L	Fe µg/L	Mn µg/L	Ni µg/L	Zn µg/L	Co ng/L
1	2,4 ± 0,4 (17)	<LQ	<LQ	35 ± 11 (32)	<LQ	<LQ	<LQ	109 ± 32 (29)	<LQ
2	11 ± 2 (21)	99 ± 18 (18)	73 ± 9 (13)	150 ± 30 (20)	<LQ	<LQ	<LQ	307 ± 51 (17)	<LQ
3	3,9 ± 1,2 (30)	<LQ	<LQ	156 ± 2 (1)	<LQ	<LQ	<LQ	176 ± 73 (42)	<LQ
4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	7,2 ± 3,1 (42)	<LQ	<LQ	14 ± 4 (28)	<LQ
5	<LQ	<LQ	<LQ	260 ± 30 (11)	<LQ	<LQ	<LQ	45 ± 14 (30)	<LQ
6	<LQ	<LQ	<LQ	350 ± 70 (21)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
7	<LQ	<LQ	<LQ	150 ± 90 (55)	<LQ	<LQ	<LQ	9,9 ± 2,7 (28)	<LQ
8	33 ± 5 (15)	56 ± 17 (31)	330 ± 30 (10)	590 ± 10 (2)	19 ± 2 (10)	3,9 ± 0,5 (12)	1,1 ± 0,2 (16)	83 ± 12 (14)	64 ± 9 (13)
9	1,37 ± 0,03 (2)	<LQ	<LQ	500 ± 20 (5)	<LQ	<LQ	<LQ	327 ± 22 (7)	<LQ

Tableau 3 : concentration en éléments moyenne ± écart type n=3 (variance en %) sur l'eau de test des gants

Les gants en latex sont issus d'une matière naturelle extraite de l'hévéa ou d'autres espèces végétales productrices de latex. Ils contiennent, naturellement les éléments minéraux majoritaires dans la composition des plantes P, K, Ca, Mg, Na.

Le calcium peut provenir à la fois du latex extrait de la plante, mais également, pour les autres types de gants, du processus industriel utilisé pour la transformation de la matière première (latex, nitrile). En effet, du carbonate de calcium peut être utilisé comme coagulant. De plus, le carbonate de calcium peut-être également employé pour le poudrage des gants (ce cas est minoritaire, l'agent poudrant majoritairement utilisé étant l'amidon de maïs) (Meyer *et al* 1997, Cleenewerck, 2004).

Les composés du zinc sont largement utilisés dans les processus de transformation des matières premières (latex, nitrile) comme activateur de vulcanisation (oxyde de zinc) ou comme accélérateur de vulcanisation (molécules de la famille des dithiocarbamates contenant un atome de zinc) (Vital Durand, 2006, Rose *et al* 2009). Dans les gants en vinyl, les composés du zinc ne semblent pas être utilisés (Rose *et al* 2009). Or le gant 5 a pollué, en zinc, l'eau mimant le contact avec des plantes. Le gant 5 étant poudré, nous avons conclu que cette pollution constatée pouvait provenir de la poudre.

Des enrichissements en sodium ont été constatés pour la majorité des gants quel que soit leur matériaux (vinyl, latex, nitrile) et qu'ils soient poudrés ou non. Cette concentration ne s'explique pas par une possible contamination extérieure lors des manipulations car l'enrichissement ne se retrouve pas sur la totalité des échantillons et disparaît lorsque la manipulation est réalisée après lavage des gants. Nous n'avons pas pu identifier précisément la raison de la présence de Na dans les gants.

Dans notre étude, seuls les gants poudrés présentent un enrichissement en Mg et K. Bien que les gants poudrés soient habituellement également appelés « talqués », nous n'avons pas trouvé de référence affirmant la présence de talc ($Mg_3(OH)_2(Si_2O_5)_2$) dans les gants. La poudre généralement employée pour poudrer les gants est de l'amidon de maïs, plus rarement de l'amidon de blé et parfois du lactose ou du carbonate de calcium (Cleenewerk, 2009). L'amidon de maïs ou de blé peut contenir des minéraux conservés au cours de l'extraction et de la purification (la concentration en Mg dans l'amidon de maïs est de l'ordre de 30 mg/kg et celle de K de l'ordre de 50 mg/kg) (Roquette Frères, 2010).

L'enrichissement multiple observé pour le gant numéroté 8 dans notre essais peut être attribué à plusieurs causes la présence de poudre d'une part et la coloration du gant d'autre part. Les colorants employés pour colorer les matières plastiques peuvent être d'origine organique (colorants anthraquinoniques) ou minérales (oxydes de métaux). Les métaux pouvant être employés sous formes d'oxydes sont : Fe, Cr, Cu, Mn, Cd, Zn Ti. Le seul élément présent dans les colorants utilisés pour colorer les gants en nitrile est le cuivre (pigment bleu 15:1 CI 74160:3 et pigment vert 7 CI 74260) (Rose *et al*, 2009). La pollution observée pour le gant 8 semble être une pollution de surface des gants car elle disparaît après rinçage à l'eau. Nous avons attribué cette pollution à la poudre.

Les contaminations dues aux gants peuvent être négligées, pour les éléments majoritairement contenus dans les plantes (Ca, K, Mg, Na). En revanche, les contaminations en zinc sont suffisamment importantes pour être significative dans les végétaux les moins concentrés en Zn (fruits, pétioles : concentration de l'ordre de 1 mg/kg) et être la cause de valeurs de reproductibilité anormales.

L'étude montre, par ailleurs, que le nettoyage de surface des gants avec de l'eau d'une qualité intermédiaire entre l'eau de ville et l'eau ultra pure (dans notre cas de l'eau bi-permutée distillée) est suffisant pour diminuer le risque de contamination des échantillons végétaux manipulés par l'expérimentateur (**tableau 4**).

Gant	Ca mg/L	K mg/L	Mg µg/L	Na µg/L	Fe µg/L	Mn µg/L	Ni µg/L	Zn µg/L	Co ng/L
1	1,8 ± 0,3 (17)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	100 ± 14 (15)	<LQ
2	2,1 ± 0,6 (30)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	56 ± 33 (60)	<LQ
3	1,8 ± 0,3 (17)	<LQ	<LQ	64 ± 29 (45)	<LQ	<LQ	<LQ	45 ± 16 (35)	<LQ
4	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	7,1 ± 0,4 (5)	<LQ
5	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
6	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
7	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
8	3,3 ± 0,8 (25)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ
9	0,15 ± 0,02 (13)	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ	<LQ

Tableau 4 : concentration en éléments moyenne ± écart type n=3 (variance en %) sur l'eau de test des gants après lavage de ceux-ci

Conclusions et perspectives

Tous les gants risquent de contaminer les échantillons en sodium. Cette pollution est négligeable au vu des concentrations habituelles de cet élément dans les végétaux. La pollution constatée en zinc pour la plupart des gants peut en revanche fausser l'analyse. Un lavage à l'eau pure permet de réduire significativement les risques de pollution quel que soit l'élément concerné.

Les gants en latex, les gants en nitrile (souvent colorés) et les gants poudrés sont à éviter pour les manipulations d'échantillons en vue de l'analyse d'éléments en traces.

Les gants en vinyle semblent être les mieux adaptés. Un prélavage des gants est recommandé.

Bibliographie

Cleenewerck MB, (2004) Comment choisir un gant de protection ? proceeding du congrès Lille 2004 : « Progrès en Dermato-allergologie », Editeur John Libbey Eurotext, 231-265.

Cleenewerck MB, (2009) Protecting the hands at work, Revue Française d'allergologie, 49 (6) : 490-495.

Friel JK, Mercer C, Andrews WL, Simmons BR, Jackson SE, Longrich HP (1996) Laboratory gloves as a source of trace element contamination. Biological and trace element research, 54 (2) : 135-142.

INRS (juin 2009) Fiche pratique de sécurité ED112 : Des gants contre les risques chimiques, http://www.inrs.fr/htm/des_gants_contre_les_risques_chimiques.html

Meyer A, Pilliere F, Balty I, Falcy M (1997) Allergies aux gants médicaux : une liste des gants disponibles sur les marchés français. Documents pour le médecin du travail, 72 : 323-335 http://www.inrs.fr/htm/allergies_gants_medicaux_liste_gants_disponibles.html

Rose RF, Lyons P, Horne H, Wilkinson SM., (2009) A review of the materials and allergens in protective gloves, Contact Dermatitis, 61 (3) : 129-137.

Roquette Frères, Lestrem, France, 2010, communication personnelle.

Vital Durand D (2006) Intolérance aux gants médicaux. Service des maladies professionnelles, CLHS, Société de médecine du travail 17/11/2006. <http://www.sante-travail-lyon.org/diaporamas/intolerance-gants-medicaux.pdf>

<http://prodhybase.chu-lyon.fr/>

http://www.rhbn.org/attachments/021_types%20gt.pdf