

# Sur la représentativité des échantillons lors du dosage des nitrates dans les laitues de serre = Representative sampling problems in nitrate analysis of greenhouse lettuce

Autor(en): **Corvi, Cl. / Macri, G. / Vogel, J.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Mitteilungen aus dem Gebiete der Lebensmitteluntersuchung und Hygiene = Travaux de chimie alimentaire et d'hygiène**

Band (Jahr): **77 (1986)**

Heft 3

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-983391>

## **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

## **Haftungsausschluss**

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

## Sur la représentativité des échantillons lors du dosage des nitrates dans les laitues de serre

Representative Sampling Problems in Nitrate Analysis of Greenhouse Lettuce

*Cl. Corvi, G. Macri et J. Vogel*  
Laboratoire cantonal de chimie, Genève

### Introduction

Les légumes, et plus spécialement les salades laitues, constituent la principale source d'apport de nitrates dans l'alimentation en Suisse (1).

Ce problème des nitrates dans les salades n'est pas nouveau, mais son acuité demeure, et nombreux furent, ces dernières années, les articles de presse traitant du sujet. Les recherches agronomiques tentèrent d'abaisser cette teneur en nitrates responsable, en partie, de l'effondrement du marché des salades pommées. De nombreux facteurs furent pris en compte: composition des sols, luminosité, insolation, type de fumure, variété de laitue, saison, heure de coupe, agents inhibiteurs de nitrification, etc. (2–6). Certains de ces facteurs se sont avérés positifs pour une réduction de la concentration finale des nitrates dans le produit offert au consommateur. Mais, la solution pratique, dans un contexte économique réaliste, n'a pas encore vu le jour. La figure 1 montre, pour les contrôles effectués par notre laboratoire en 1985, la distribution des échantillons en fonction de leur concentration en nitrates.

Les producteurs, conscients du problème, luttent sur différents fronts pour tenter de regagner un marché difficile et la confiance des consommateurs en leur offrant des produits de qualité. C'est dans cet esprit que certaines associations de maraîchers ont imposé à leurs membres des analyses systématiques avant récolte, tant au point de vue des résidus de pesticides que de la teneur en nitrates.

Ainsi, les laboratoires officiels doivent faire face à deux problèmes:

- la fourniture éventuelle de certificats garantissant la teneur en nitrates de la production;
- l'intervention juridique suite à un dépassement des concentrations maximales légales (3500 mg/kg), voire même la destruction d'un lot dont la teneur serait

supérieure à la valeur limite (4000 mg/kg), ceci dans le cadre de leur activité de contrôle.

On comprend, alors, l'importance de la représentativité du prélèvement pour un lot considéré. Quelques analyses préliminaires d'échantillons provenant d'un même lot nous ont permis d'apprécier l'absence d'homogénéité. Le présent travail a pour but de mieux connaître la qualité des prélèvements afin de les améliorer et de les rendre le plus représentatif possible.

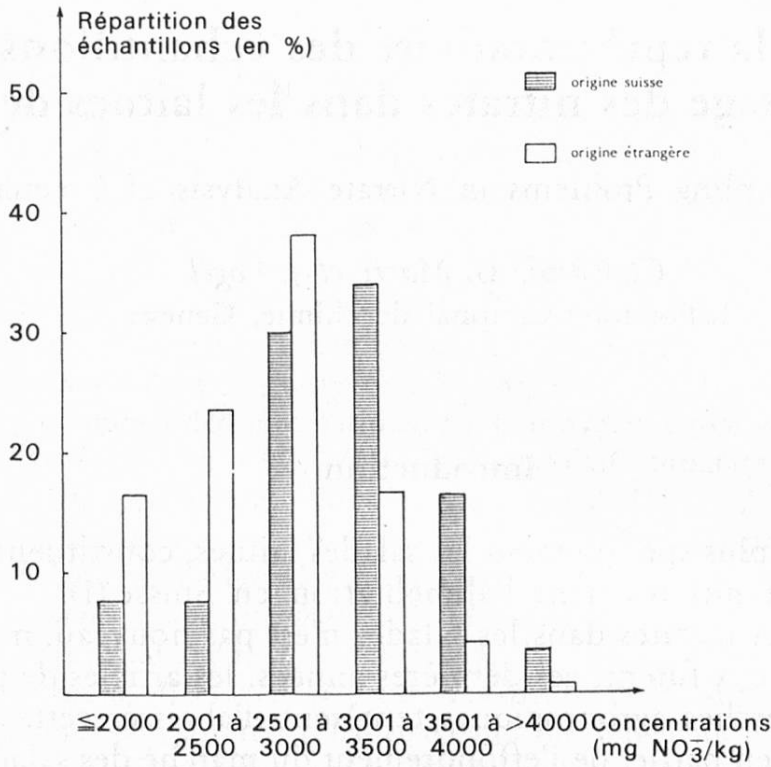


Fig. 1. Distribution des échantillons analysés au laboratoire en 1985 en fonction de leur teneur en nitrates (Etude portant sur 103 laitues suisses et 115 importées)

### Echantillonnage

Pour étudier l'homogénéité d'un lot, nous avons obtenu la collaboration d'un producteur genevois qui a mis à notre disposition une des serres de son exploitation. Les caractéristiques de la serre étudiée sont les suivantes: longueur 96 m; largeur 32 m; 5 chapelles composent la serre; année précédente sans culture mais traitement du sol à l'aide de sulfate de magnésium; 5 kg d'engrais NPK (12:12:24) et 1,5 kg de nitrate d'ammonium à l'are; plantation de laitues, variété Ravel, le 12 décembre 1985; 16 plants par m<sup>2</sup>. Afin de limiter au mieux l'influence de paramètres susceptibles de modifier les résultats, tous les prélèvements ont été effectués le même jour (26. 3. 86) de 8 h à 8 h 30. Lors des prélèvements, les salades ont été apprêtées selon la méthode maraîchère: coupe du trognon et rejet des feuilles les

plus externes souvent jaunies et non consommables. Nous avons prélevé trois séries d'échantillons (voir localisation sur la figure 2):

- des salades individuelles prises sur une même rangée, environ tous les 4 mètres, numérotées de 1 à 20;
- 5 groupes de 4 têtes côte à côte, prélevés dans les chapelles 3 et 5, groupes numérotés A3, B3, C3 et A5, B5;
- un échantillon moyen (EM) de 10 salades prélevées dans l'ensemble de la serre, par le producteur lui-même. Cet échantillon est sensé représenter la serre en vue de l'obtention d'un certificat garantissant la teneur en nitrates du lot.

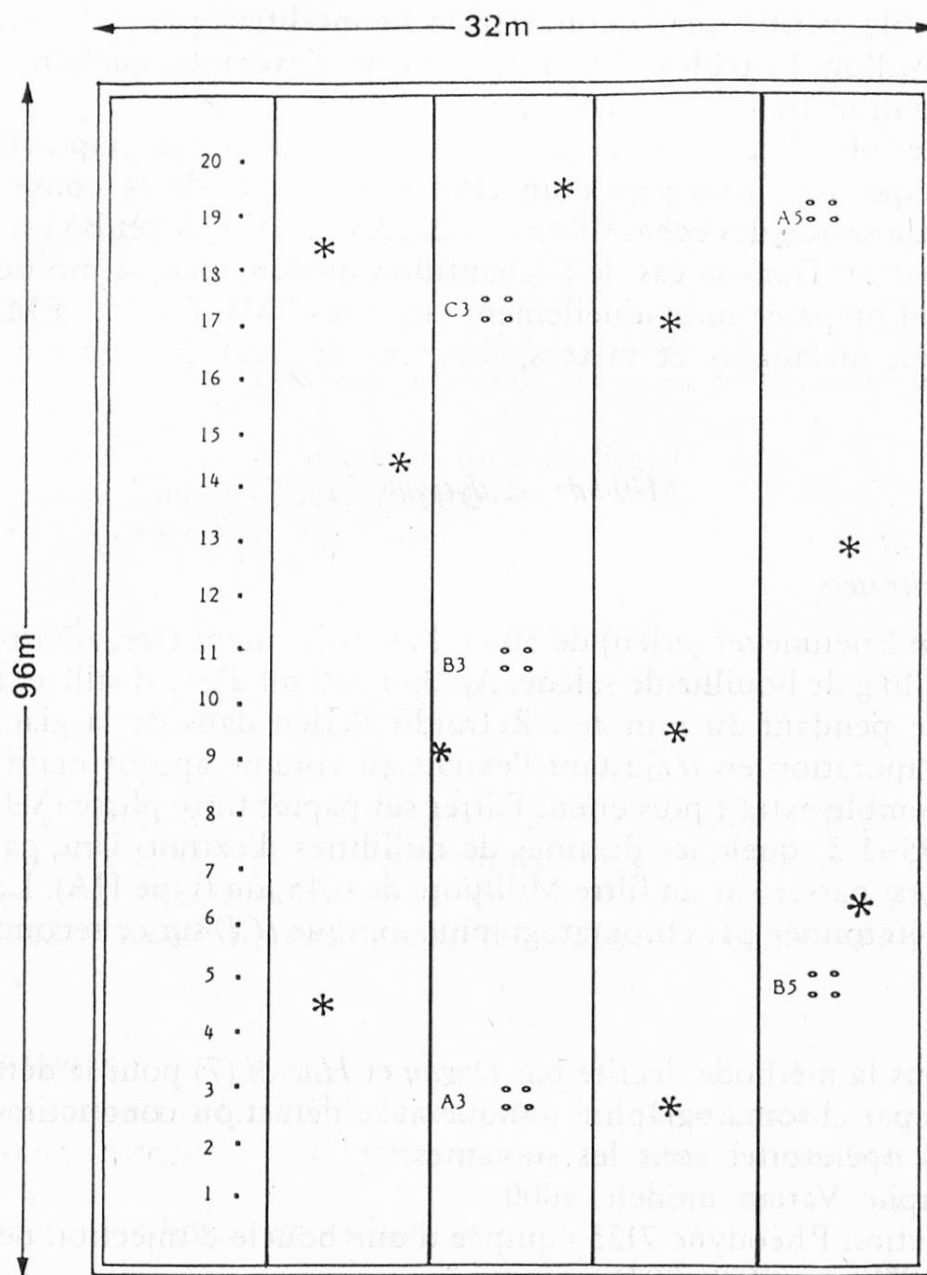


Fig. 2. Localisation des prélèvements (échelle non respectée)  
 (• salades individuelles 1 à 20; ⊘ groupes de 4 salades; \* échantillon moyen : 10 têtes prélevées par le producteur)

## Partie analytique

### *Préparation des échantillons*

Dès l'arrivée au laboratoire, les échantillons en attente de préparation sont pesés individuellement et conservés en chambre froide obscure pour limiter une perte d'eau ou la transformation éventuelle des formes de l'azote. Ils sont par la suite réduits à l'état de bouillie très homogène à l'aide d'un mixer Moulinex. Cette bouillie est immédiatement congelée et conservée à  $-30^{\circ}\text{C}$ . Tous les échantillons ont ainsi été préparés dans les 8 heures suivant la coupe. Nous avons, au préalable, vérifié que la congélation ne modifiait pas la teneur en nitrates d'un échantillon. Le tableau 1 regroupe, à titre d'exemple, quelques valeurs obtenues sur bouillie fraîche et après congélation.

Les différences observées avant et après congélation sont plus imputables à la méthode analytique (précision) qu'à un effet quelconque de la conservation.

Chaque tête de salade des échantillons 1 à 20, A3, B3, C3, A5 et B5 est réduite en bouillie, au mixer. Dans le cas de l'échantillon moyen, chaque moitié des 10 têtes de salade est préparée individuellement (analyses EM1, EM2, ... EM10). Les 10 autres moitiés, mélangées et mixées, donnent l'échantillon moyen EM.

### *Méthode analytique*

#### *Extraction des nitrates*

Peser dans un Erlenmeyer (erlen) de 500 ml préalablement taré, environ, mais avec exactitude, 10 g de bouillie de salade. Ajouter 200 ml d'eau distillée. Porter à ébullition douce pendant 30 minutes. Refroidir l'erlen dans de la glace pilée. Compenser l'évaporation en réajustant l'extrait au volume approximatif initial. Peser alors l'ensemble extrait plus erlen. Filtrer sur papier filtre plissé (Schleicher & Schüll No 595-1/2) quelques dizaines de millilitres d'extrait. Une partie aliquote du filtrat est passée sur un filtre Millipore de  $0,45\ \mu\text{m}$  (type HA). La teneur en nitrates est déterminée par chromatographie ionique (CI) sur ce second filtrat.

#### *Analyse*

Nous utilisons la méthode décrite par *Dogan et Haerdi* (7) pour la détermination des anions par chromatographie ionique avec détection conductimétrique. Nos conditions opératoires sont les suivantes:

- chromatographe Varian modèle 5000
- vanne d'injection Rhéodyne 7125 équipée d'une boucle d'injection de  $100\ \mu\text{l}$
- précolonne (Wescan 269-003)
- colonne analytique à résine échangeuse d'anions (Wescan 269-001),  $250 \times 4,6\ \text{mm}$
- détecteur conductimétrique Wescan

Tableau 1. Conservation des nitrates après congélation des échantillons (résultats en mg/kg)

Concentration mesurée sur bouillie fraîche	Concentration mesurée après conservation	Durée de congélation
3070	3210	8 j.
3530	3540	12 j.
3370	3480	40 j.
3810	4060	40 j.
3950	3870	40 j.
3580	3630	40 j.
3750	3470	40 j.
4150	4080	40 j.
3490	3480	50 j.
3510	3440	50 j.
3470	3590	50 j.
3630	3670	50 j.
3560	3580	50 j.

- solvant éluant: solution  $4 \cdot 10^{-3}M$  d'acide phtalique dont le pH est ajusté à 4,5 à l'aide d'hydroxyde de sodium. Cette solution est dégazée aux ultrasons. Débit 2 ml/mn.
- solution étalon à 25 mg/l de nitrates (fig. 3)
- intégrateur Hewlett-Packard modèle 3390.

La solution filtrée sur Millipore est diluée à l'aide de solvant éluant (1:3) puis injectée.

### Discussion sur la méthode

#### Linéarité

L'intégrateur est calibré à l'aide de la solution étalon de 25 mg/l de nitrates. Nous avons testé la réponse du système: elle est parfaitement linéaire pour des solutions de concentrations variant de 5 à 100 mg/litre (dans nos conditions de dilution, la concentration de l'extrait de salade dilué et injecté est de l'ordre de 50 à 60 mg/litre).

#### Reproductibilité

Pour apprécier la qualité de la reproductibilité de la méthode, nous avons analysé à plusieurs reprises certaines bouillies de laitues. Les résultats apparaissent au tableau 2.

La reproductibilité est satisfaisante.

#### Comparaison CI - colorimétrie

Nous avons, pour tester cette méthode chromatographique, analysé divers échantillons de salade selon la méthode décrite ci-dessus et la méthode colorimé-

trique du Manuel suisse des denrées alimentaires (8). Les différences observées entre les 2 types de résultats pour 25 analyses dont la teneur en nitrates variait de 930 à 3390 mg/kg atteignent quelques pour-cents (maximum 6% pour 2 analyses). L'extraction par ébullition utilisée dans cette méthode n'entraîne pas de pertes des nitrates par rapport à l'extraction à froid de la méthode colorimétrique.

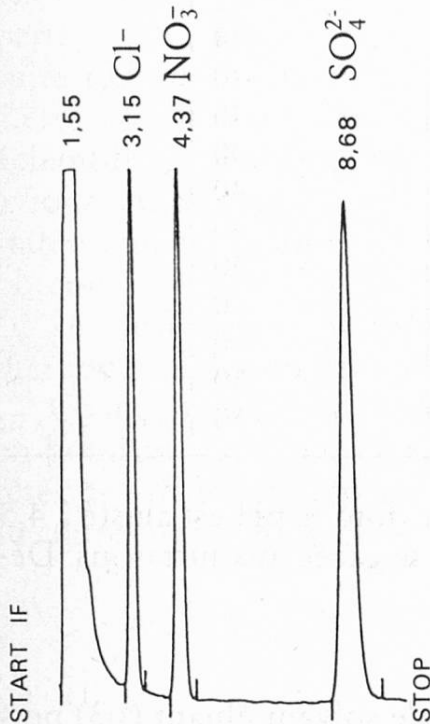


Fig. 3. Chromatogramme de la solution étalon (Chlorures 10 mg/l; Nitrates et sulfates 25 mg/l)

Tableau 2. Essais de reproductibilité

Echantillon No	Nombre d'essais effectués	Concentration mesurée (mg/kg)			Ecart type
		moyenne	maximale	minimale	
20 661	8	3450	3520	3400	48
22 330	4	2640	2680	2620	25
4 592	10	530	560	510	16
EM	10	3680*	3760	3660*	38*

\* Après rejet d'une valeur complètement aberrante.

### Résultats

Les principaux résultats sur les analyses individuelles sont consignés dans le tableau 3.

La teneur en nitrates des salades prélevées tous les 4 mètres sur une même ligne, en bordure de la chapelle No 1, varie de 3070 à 4190 mg/kg. La distribution des échantillons en fonction de la concentration apparaît sur la figure 4. Les fluc-

tuations de la teneur le long de l'axe semblent aléatoires (fig. 5). Nous n'observons pas de bonne corrélation entre cette teneur en nitrates et le poids des laitues (coefficient de corrélation 0,26).

Tableau 3. Concentrations en nitrates des différents échantillons

Numéro de l'échantillon	n*	Détermination	Valeurs observées (nitrates : mg/kg; poids : g)				
			moyenne	maximale	minimale	différence extrême	écart-type**
1 à 20	20	Nitrates Poids	3680 262	4190 339	3070 200	1120 -	269 -
EM1 à EM10	10	Nitrates Poids	3780 327	4150 382	3370 211	780 -	251 -
A3	4	Nitrates Poids	3700 245	3780 322	3580 132	200 -	- -
B3	4	Nitrates Poids	3360 280	3560 305	2890 249	670 -	- -
C3	4	Nitrates Poids	3410 276	3630 315	3260 216	370 -	- -
A5	4	Nitrates Poids	3520 235	3740 252	3330 215	410 -	- -
B5	4	Nitrates Poids	3460 263	3600 312	3160 161	440 -	- -

\* n = Nombre de têtes de salade analysées séparément.

\*\* L'écart-type n'est calculé que si n est supérieur à 10.

Nous observons également un manque d'homogénéité sur les 10 salades constituant l'échantillon moyen, avec des concentrations variant de 3370 à 4150 mg/kg. La teneur en nitrates de l'échantillon moyen, calculée à partir des analyses individuelles des demi-salades et en pondérant les résultats en fonction du poids selon la formule:

$$[\text{NO}_3^-]_{\text{EM}} = \frac{\sum_{i=1}^{i=10} [\text{NO}_3^-]_i \cdot P_i}{\sum_{i=1}^{i=10} P_i}$$

( $[\text{NO}_3^-]_i$  = concentration mesurée de la salade n° i;

$P_i$  = poids de cette salade)



est de 3730 mg/kg. Cette teneur pondérée est très voisine de la concentration mesurée à partir de l'ensemble des autres demi-salades EM1 à EM10 analysées mélangées, pour lesquelles nous obtenons 3680 mg/kg.

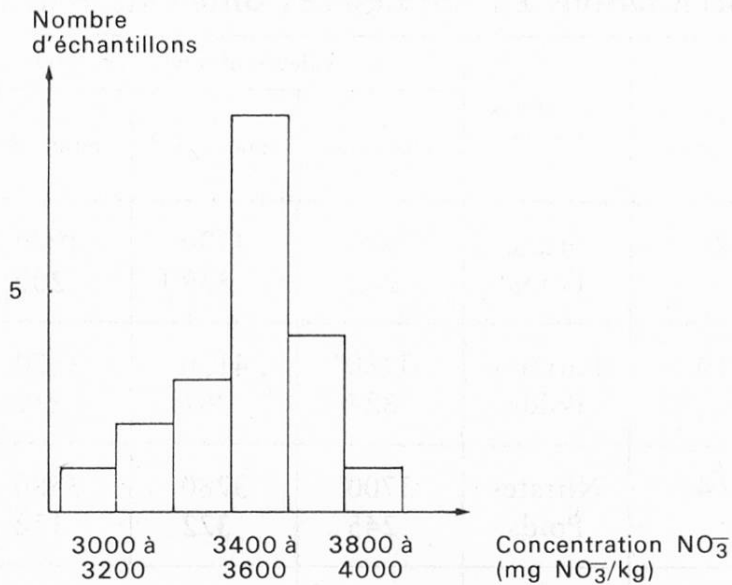


Fig. 4. Distribution des échantillons 1 à 20 en fonction de leur teneur en nitrates

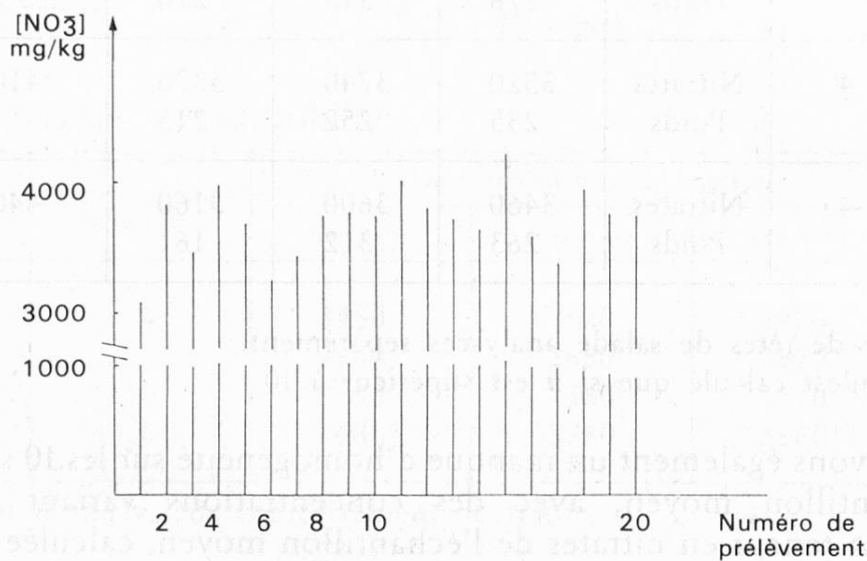


Fig. 5. Fluctuation de la teneur en nitrates des échantillons 1 à 20

Dans le cas de salades groupées (échantillons A3, B3, C3, A5 et B5), les écarts dans les concentrations mesurées sont, à l'exception des 4 salades B3, moins importants, mais ils atteignent tout de même plusieurs centaines de mg/kg pour des salades ayant poussé côte à côte. Ces différences de concentrations ne sont absolument pas corrélées au poids des laitues. Si des salades croissant côte à côte,

dans le même environnement de température, lumière, etc ..., sont si différentes en poids, donc en métabolisme, on peut comprendre qu'elles soient également différentes quant à leur teneur en nitrates.

En tenant compte de tous les résultats des 50 salades prélevées et en pondérant par le poids de chacune d'elles, nous obtenons une teneur moyenne, pour la serre, de 3610 mg/kg, soit une teneur voisine de celle mesurée pour l'échantillon moyen préparé par le producteur (3680 mg/kg).

Le manque d'homogénéité qui est apparu dans nos différents groupes d'échantillons s'est confirmé sur des lots provenant d'autres exploitations. Le tableau 4, regroupant les valeurs observées chez trois autres producteurs, montre la grande diversité des concentrations mesurées dans ces échantillons.

Tableau 4. Analyses de lots de différentes provenances

Numéro de l'échantillon	n*	Détermination	Valeurs observées (nitrates : mg/kg; poids : g)				
			moyenne	maximale	minimale	différence extrême	écart-type
22.332	6	Nitrates	3970	4510	3620	890	385
22.242	9	Nitrates	3630	4450	3100	1350	450
137	7	Nitrates Poids	3840 253	4480 289	3110 229	1370 —	519 —

n\* = Nombre de têtes de salade analysées séparément.

## Conclusions

Dans tous nos essais, nous avons observé une absence d'homogénéité de la teneur en nitrates des laitues prélevées dans une même serre. Ce phénomène ne peut être, dans notre cas, attribué à des conditions générales de culture, différence de sols, d'amendement, de luminosité, etc... Il est certainement influencé par le métabolisme propre à chaque planton et par l'hétérogénéité éventuelle des sols. Il est probable en effet que les sols des exploitations ne sont pas homogènes: répartition des engrais, irrigation plus ou moins régulière, formation de «fuseaux» ou zones plus riches en sels minéraux résultant de l'irrigation goutte à goutte utilisée pour les cultures précédentes sont autant de facteurs susceptibles d'influencer la teneur en nitrates des échantillons.

La méthode de préparation de la salade (apprêtage) lors de la coupe qui consiste à éliminer les feuilles les plus externes joue également un rôle important sur la teneur finale en nitrates. En effet, nous avons observé sur un échantillon de 4 salades une concentration de 2020 mg/kg dans les cœurs et de 3710 dans les feuilles extérieures (2730 mg/kg pour l'échantillon entier). Il est évident dès lors

que l'effeuillage plus ou moins important influencera la teneur en nitrates de la salade offerte au consommateur et l'hétérogénéité d'un lot.

D'autre part, comme le souligne *Ribaux* (9), le chimiste analyste ne connaît pas le mode de prélèvement, la représentativité et le stockage de l'échantillon avant de prendre contact avec lui. Or, pendant ce stockage, le matériau continue à vivre et il est probable que des transformations biochimiques influencent la teneur en nitrates des échantillons.

*Robic* et al. (6) signalent une augmentation significative de la teneur en nitrates lors de conservation en chambre froide, augmentation non imputable à une éventuelle perte de poids lors du stockage.

Ces différents facteurs doivent nous inciter à la prudence lors d'une intervention. Certes, nous avons obtenu dans notre étude, malgré la dispersion des résultats, des teneurs très voisines pour l'échantillon moyen, la moyenne pondérée de tous les résultats et la moyenne des échantillons prélevés sur un même axe. Faut-il en déduire que notre échantillonnage est représentatif malgré les concentrations aléatoires observées? Que penser lors de prélèvements effectués à l'importation ou dans les grands systèmes de distribution?

Afin d'approcher au mieux la réalité, le prélèvement doit être soigné et important (de 10 à 12 têtes). L'échantillon pour analyse, très homogène, sera obtenu à partir de quarts opposés des salades. De grandes précautions doivent être prises lors du stockage au laboratoire des échantillons, l'idéal étant de supprimer ce paramètre.

Rappelons pour terminer l'importance d'une bonne connaissance de la méthode d'analyse utilisée et de son incertitude. Il est évident que cette maîtrise de la méthode est indispensable pour toute intervention officielle ou lors de l'étude de l'action de certains paramètres sur la teneur en nitrates des échantillons, afin de pouvoir juger de l'aspect significatif ou non des différences observées.

### *Résumé*

Nous avons mesuré la teneur en nitrates de laitues de serre pour différents échantillons provenant de la même exploitation, après nous être assuré de la fiabilité de la méthode analytique. La différence de concentration observée sur un même axe atteint plus de 1000 mg/kg et quelques centaines de mg/kg pour des salades ayant poussé côte à côte. Cette absence d'homogénéité se retrouve également dans des lots de salades provenant d'autres exploitations. Ceci pose le problème de la représentativité de l'échantillonnage effectué lors de contrôles officiels.

### *Zusammenfassung*

Wir haben den Nitratgehalt von Lattich aus Gewächshäusern gemessen und haben, nach Überprüfung der Zuverlässigkeit der analytischen Methode, gesehen, dass die Konzentrationen im gleichen Betrieb beträchtlich variieren. Die beobachteten Unterschiede der Nitratkonzentrationen der Pflanzen, die in derselben Reihe wachsen, betragen mehr als

1000 mg/kg und bei nebeneinander wachsenden Salaten mehrere hundert mg/kg. Diese Homogenitätsschwankungen wurden auch bei Salaten anderer Betriebe gefunden. Daraus geht die Schwierigkeit der Beschaffung einer repräsentativen Untersuchungsprobe für die offizielle Kontrolle hervor.

### Summary

Nitrate concentrations have been determined in greenhouse lettuce of the same provenance after having established a reliable analytical method. Differences of more than 1000 mg/kg were observed for samples picked from the same row and several hundred mg/kg for salads grown side by side. Similar differences in results were observed from samples obtained from other greenhouses. Thus, for governmental inspection purposes, representative samplings for nitrate analysis of greenhouse lettuce are difficult to obtain.

### Bibliographie

1. *Tremp, E.*: Die Belastung der schweizerischen Bevölkerung mit Nitraten in der Nahrung. *Trav. chim. aliment. hyg.* **71**, 182–194 (1980).
2. Nitrates dans les légumes. Résumé des travaux de la séance de travail organisée par l'Union Maraîchère Suisse le 16 septembre 1982 à Fribourg.
3. *Neyroud, J. A., Collet, G. F., Granges, A., Jelmini, G. et Quinche, J. P.*: Etude de quelques causes d'accumulation des nitrates dans la salade pommée. *Rech. agronom. Suisse* **24** (1/2), 7–25 (1985).
4. *Eichenberger, M., Ott, P., Schudel, P., Vogtmann, H. et Leu, D.*: Über den Einfluss von Kompost- und NPK-Düngung auf Ertrag und Nitratgehalt von Spinat, Schnittmangold, Kopf- und Nüsslisalat. *Trav. chim. aliment. hyg.* **72**, 31–41 (1981).
5. *Christen, R. et Palasthy, A.*: Mesures culturales pour diminuer les nitrates dans les laitues protégées. *Le Maraîcher* **4**, 17–19 (1985).
6. *Robic, R. et Palasthy, A.*: Nitrates et productions sous serre. Rapport de l'Office de cultures maraîchères de Genève, juin 1984.
7. *Dogan, S. et Haerdi, W.*: Séparation et dosage d'anions inorganiques dans les eaux naturelles par chromatographie ionique et détection conductimétrique. *Chimia* **35**, 339–342 (1981).
8. Manuel suisse des denrées alimentaires, 5ème édition, chapitre 25, méthode 06: dosage des nitrates, pages 9 et 10. Office central fédéral des imprimés et du matériel, Berne 1977.
9. *Ribaux, M.*: Le dosage des nitrates. *Rev. hort. suisse* **55/7**, 205–207 (1982).

Dr Cl. Corvi  
G. Macri  
Dr J. Vogel  
Laboratoire cantonal de chimie  
22, Quai Ernest-Ansermet  
CH-1205 Genève