

Mise au point d'une méthode d'analyse du cadmium, du cuivre et du plomb dans le sel de consommation

MINISTRE DE L'EDUCATION NATIONALE

REPUBLIQUE DU MALI

UN Peuple – Un But – Une Foi



FACULTE DE MEDECINE DE PHARMACIE

ET D'ODONTOSTOMATOLOGIE(FMPOS)

BAMAKO



Année universitaire: 2006-2007

thèse: N°....

Mise au point d'une méthode d'analyse de trois métaux lourds
dans le sel de consommation: le cadmium, le cuivre et le plomb

THESE

**Présentée et soutenue publiquement le 28/02/2007 devant la Faculté de
Médecine de pharmacie et d'odontostomatologie(FMPOS) de Bamako**

Par monsieur

SOULEYMANE TRAORE

Pour obtenir le grade de Docteur en PHARMACIE.

(Diplôme d'Etat)

JURY:

Président: Pr Boubacar Sidiki CISSE

Membres: Pr Benoît Yaranga KOUMARE

Mr Madani KONARE

Directeur de thèse : Pr Gaoussou KANOUTE

**FACULTE DE MEDECINE, DE PHARMACIE ET D'ODONTO-STOMATOLOGIE
ANNEE UNIVERSITAIRE 2006-2007**

ADMINISTRATION

DOYEN: ANATOLE TOUNKARA – PROFESSEUR

1^{er} ASSESSEUR: DRISSA DIALLO – MAÎTRE DE CONFERENCES

2^{ème} ASSESSEUR: SEKOU SIDIBE – MAÎTRE DE CONFERENCES

SECRETAIRE PRINCIPAL: YENIMEGUE ALBERT DEMBELE – PROFESSEUR

AGENT COMPTABLE: MADAME COULIBALY FATOUMATA TALL – CONTROLEUR DES FINANCES

LES PROFESSEURS HONORAIRES

Mr Alou BA	Ophtalmologie
Mr Bocar SALL	Orthopédie Traumatologie – Secourisme
Mr Souleymane SANGARE	Pneumo-phtisiologie
Mr Yaya FOFANA	Hématologie
Mr Mamadou L. TRAORE	Chirurgie Générale
Mr Balla COULIBALY	Pédiatrie
Mr Mamadou DEMBELE	Chirurgie Générale
Mr Mamadou KOUMARE	Pharmacognosie
Mr Ali Nouhoum DIALLO	Médecine interne
Mr Aly GUINDO	Gastro-entérologie

LISTE DU PERSONNEL ENSEIGNANT PAR D.E.R. & PAR GRADE

D.E.R. CHIRURGIE ET SPECIALITES CHIRURGICALES

1. PROFESSEURS

Mr Abdel Karim KOUMARE	Chirurgie Générale
Mr Sambou SOUMARE	Chirurgie Générale
Mr Abdou Alassane TOURE	Orthopédie Traumatologie Chef de D.E.R.
Mr Kalilou OUATTARA	Urologie
Mr Amadou DOLO	Gynéco Obstétrique
Mr Alhousseini Ag MOHAMED	ORL
Mme SY Assitan SOW	Gynéco-Obstétrique
Mr Salif DIAKITE	Gynéco-Obstétrique
Mr Abdoulaye DIALLO	Anesthésie-Réanimation

2. MAÎTRES DE CONFERENCES

Mr Abdoulaye DIALLO	Ophtalmologie
Mr Djibril SANGARE	Chirurgie Générale
Mr Abdel Kader TRAORE dit DIOP	Chirurgie Générale
Mr Gangaly DIALLO	Chirurgie Viscérale

Mr Mamadou TRAORE
Mr Filifing SISSOKO
Mr Sekou SIDIBE
Mr Abdoulaye DIALLO
Mr Tieman COULIBALY
Mme TRAORE J. THOMAS
Mr Mamadou L. DIOMBANA
Mme DIALLO Fatimata S. DIABATE
Mr Nouhoum ONGOÏBA

Gynéco-Obstétrique
Chirurgie Générale
Orthopédie-Traumatologie
Anesthésie-Reanimation
Orthopédie-Traumatologie
Ophtalmologie
Stomatologie
Gynéco-Obstétrique
Anatomie & Chirurgie Générale

3. MAÎTRES ASSISTANTS

Mr Sadio YENA
Mr Issa DIARRA
Mr Youssouf COULIBALY
Mr Samba Karim TIMBO
Mme TOGOLA Fanta KONIPO
Mr Zimogo Zié Sanogo
Mme Djénéba DOUMBIA
Mr Zanafon OUATTARA
Mr Adama SANGARE
Mr Sanoussi BAMANI
Mr Doulaye SACKO
Mr Ibrahim ALWATA
Mr Lamine TRAORE
Mr Mady MACALOU
Mr Aly TEMBELY
Mr Niani MOUNKORO
Mr Tiémoko D. COULIBALY
Mr Souleymane TOGORA
Mr Mohamed KEITA
Mr Bouraïma MAÏGA

Chirurgie Générale
Gynéco-Obstétrique
Anesthésie-Reanimation
ORL
ORL
Chirurgie Générale
Anesthésie / Réanimation
Urologie
Orthopédie- Traumatologie
Ophtalmologie
Ophtalmologie
Orthopédie - Traumatologie
Ophtalmologie
Orthopédie/ Traumatologie
Urologie
Gynécologie/ Obstétrique
Odontologie
Odontologie
ORL
Gynécologie/ Obstétrique

D.E.R. DE SCIENCES FONDAMENTALES

1. PROFESSEURS

Mr Daouda DIALLO
Mr Siné BAYO
Mr Amadou
Mr Moussa HARAMA
Mr Ogobara DOUMBO
Mr Yénimégué Albert DEMBELE
Mr Anatole TOUNKARA
Mr Bakary M. CISSE
Mr Abdourahmane S. MAÏGA
Mr Adama DIARRA
Mr Massa SANOGO
Mr Mamadou KONE

Chimie Générale & Minérale
Anatomie-Pathologie-Histoembryologie
DIALLOBiologie
Chimie Organique
Parasitologie-Mycologie
Chimie Organique
Immunologie Chef de D.E.R.
Biochimie
Parasitologie
Physiologie
Chimie Analytique
Physiologie

2. MAÎTRES DE CONFERENCES

Mr Amadou TOURE
Mr Flabou BOUGOUDOOGO
Mr Amagana DOLO

Histoembryologie
Bactériologie – Virologie
Parasitologie

Mr Mahamadou CISSE
Mr Sékou F. M. TRAORE
Mr Abdoulaye DABO
Mr Ibrahim I. MAÏGA

Biologie
Entomologie médicale
Malacologie – Biologie Animale
Bactériologie – Virologie

3. MAÎTRES ASSISTANTS

Mr Lassana DOUMBIA
Mr Mounirou BABY
Mr Mahamadou A Théra
Mr Moussa Issa DIARRA
Mr Kaourou DOUCOURE
Mr Bouréma KOURIBA
Mr Souleymane DIALLO
Mr Cheick Bougadari TRAORE

Chimie Organique
Hématologie
Parasitologie
Biophysique
Biologie
Immunologie
Bactériologie/ Virologie
Anatomie pathologie

4. ASSISTANTS

Mr Mangara M. BAGAYOKO Entomologie
Mr Guimogo DOLO
Mr Abdoulaye TOURE
Mr Djbril SANGARE
Mr Mouctar DIALLO
Mr Boubacar TRAORE
Mr Bocary Y. SACKO

Moléculaire Médicale
Entomologie Moléculaire Médicale
Entomologie Moléculaire Médicale
Entomologie Moléculaire Médicale
Biologie/ Parasitologie
Immunologie
Biochimie

D.E.R. DE MEDECINE ET SPECIALITES MEDICALES

1. PROFESSEURS

Mr Abdoulaye Ag RHALY
Mr Mamadou K. TOURE
Mr Mahamane MAÏGA
Mr Baba KOUMARE
Mr Moussa TRAORE
Mr Issa TRAORE
Mr Mamadou M. KEITA
Mr Hamar A. TRAORE
Mr Dapa Aly DIALLO
Mr Moussa Y. MAIGA
Mr Somita KEITA

Médecine Interne
Cardiologie
Néphrologie
Psychiatrie **Chef de D.E.R.**
Neurologie
Radiologie
Pédiatrie
Médecine Interne
Hématologie
Gastro-entérologie Hépatologie
Dermato-Léprologie

2. MAÎTRES DE CONFERENCES

Mr Bah KEITA
Mr Boubacar DIALLO
Mr Abdel Kader TRAORE
Mr Siaka SIDIBE
Mr Mamadou DEMBELE
Mr Mamady KANE
Mr Sahare FONGORO
Mr Bakoroba COULIBALY
Mr Bou DIAKITE

Pneumo-Phtisiologie
Cardiologie
Médecine Interne
Radiologie
Médecine Interne
Radiologie
Néphrologie
Psychiatrie
Psychiatrie

Mr Bougouzié SANOGO
Mr Toumani SIDIBE

Gastro-entérologie
Pédiatrie

3. MAÎTRES ASSISTANTS

Mme TRAORE Mariam SYLLA
Mr Adama D. KEITA
Mme SIDIBE Assa TRAORE
Mme Habibatou DIAWARA
Mr Daouda K Minta
Mr Kassoum SANOGO
Mr Seydou DIAKITE
Mr Arouna TOGORA
Mme Diarra Assétou SOUCKO
Mr Boubacar TOGO
Mr Mahamadou TOURE
Mr Idrissa A. CISSE
Mr Mamadou B. DIARRA
Mr Anselme KONATE
Mr Moussa T. DIARRA
Mr Souleymane DIALLO
Mr Souleymane COULIBALY
Mr Soungalo DAO
Mr Cheick Oumar Guinto

Pédiatrie
Radiologie
Endocrinologie
Dermatologie
Maladies Infectieuses
Cardiologie
Cardiologie
Psychiatrie
Médecine interne
Pédiatrie
Radiologie
Dermatologie
Cardiologie
Hépto-gastro-entérologie
Hépto-gastro-entérologie
Pneumologie
Psychologie
Maladies infectieuses
Neurologie

D.E.R. DES SCIENCES PHARMACEUTIQUES

1. PROFESSEURS

Mr Boubacar Sidiki CISSE
Mr Gaoussou KANOUTE

Toxicologie
Chimie Analytique **Chef de D.E.R**

2. MAÎTRES DE CONFERENCES

Mr Ousmane DOUMBIA
Mr Drissa DIALLO
Mr Boukassoum Haidara
Mr Elimane MARIKO
Mr Alou KEITA
Mr Benoît Yaranga KOUMARE

Pharmacie Chimique
Matières Médicales
Législation
Pharmacologie
Galénique
Chimie analytique

3. MAÎTRES ASSISTANTS

Mme Rokia SANOGO
Mr Ababacar I. MAÏGA
Mr Yaya KANE

Pharmacognosie
Toxicologie
Galénique

4. ASSISTANTS

Mr Saibou MAIGA
Mr Ousmane KOITA

Législation
Parasitologie Moléculaire

D.E.R. SANTE PUBLIQUE

1. PROFESSEURS

Mr Sidi Yaya Mr Sanoussi KONATE	SIMAGASanté Publique Chef de D.E.R Santé Publique
------------------------------------	---

2. MAÎTRES DE CONFERENCES

Mr Moussa A. MAÏGA	Santé Publique
--------------------	----------------

3. MAÎTRES ASSISTANTS

Mr Bocar G. TOURE	Santé Publique
Mr Adama DIAWARA	Santé Publique
Mr Hamadoun SANGHO	Santé Publique
Mr Massambou SACKO	Santé Publique
Mr Alassane A. DICKO	Santé Publique
Mr Mamadou SounaloTRAORE	Santé Publique

4. ASSISTANTS

Mr Samba DIOP	Anthropologie Médicale
Mr Seydou DOUMBIA	Epidémiologie
Mr Oumar THIERO	Bio-statistique
Mr Seydou DIARRA	Anthropologie

CHARGES DE COURS & ENSEIGNANTS VACATAIRES

Mr N'Golo DIARRA	Botanique
Mr Bouba DIARRA	Bactériologie
Mr Salikou SANOGO	Physique
Mr Boubacar KANTE	Galénique
Mr Souleymane GUINDO	Gestion
Mme DEMBELE Sira DIARRA	Mathématiques
Mr Modibo DIARRA	Nutrition
Mme MAÏGA Fatoumata SOKONA	Hygiène du Milieu
Mr Mahamadou TRAORE	Génétique
Mr Yaya COULIBALY	Législation
Mr Lassine SIDIBE	Chimie Organique

ENSEIGNANTS EN MISSION

Pr. Doudou BA	Bromatologie
Pr. Babacar FAYE	Pharmacodynamie
Pr. Mounirou CISSE	Hydrologie
Pr Amadou Papa Diop	Biochimie
Pr Lamine GAYE	Physiologie

DEDICACES ET REMERCIEMENTS

A Allah le tout puissant

Louange à toi, créateur des cieux , de la terre et de ce qu'ils renferment. Gloire à toi de nous avoir assistés de ta lumière et en toute circonstance matin et soir

Au prophète Mohamed(Paix et bénédiction de Dieu sur lui, sa famille, ses compagnons et tous ceux qui le suivent jusqu'au jour du jugement dernier)

A mon père Djimé Traoré

Homme modeste, l'admiration que j'ai pour toi est sans limite.

L'amour que tu as pour tes enfants, la dignité et le sens de l'honneur, l'amour pour le travail bien fait nous servent de modèle.

En assurant ma scolarisation l'objectif est pleinement atteint.

Ce travail est le tien.

Qu'Allah le tout puissant te donner longue vie.

A LA MEMOIRE DE MA MERE Feue FATOUMATA SANOGO dite Tata

J'aurai voulu que tu sois là pour admirer la réussite de tes efforts. Hélas ! le tout puissant t'arracher à notre affection. Tu resteras plus que jamais un repère et un exemple pour moi à travers non seulement tes conseils mais aussi et surtout le courage et l'amour du prochain qui t'ont toujours caractérisé.

Je te dédie ce travail à titre posthume.

Qu'Allah le tout miséricordieux, le très miséricordieux t'accepter dans son paradis. Amen

A tous mes frères et sœurs.

Fraternelles considérations.

Les soutiens et l'assistance dont j'ai bénéficié le long de mes études ont été déterminants.

Qu'ils trouvent ici l'expression de mon sentiment de gratitude.

A la mémoire de mon oncle Salia Traore et Mme Traoré Néné Traore

Combien seriez vous heureux de partager avec moi la joie de ce jour inoubliable.

Puisse le bon Dieu vous accepter dans le paradis.

Aux familles Dramé, Fofana, Diaby et Sissoko à Kayes

En témoignage de ma profonde gratitude pour toute l'attention et la générosité dont vous avez fait preuve à mon égard durant des moments précieux de mes études fondamentales et secondaires générales.

A tous mes cousins et cousines;

A tous mes proches et parents

Reconnaissance et chaleureux remerciements pour votre attention parentale.

A mes belles sœurs

Toute ma reconnaissance

Mes remerciements vont à tous mes amis qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont aidé durant mes études. Fidèle amitié.

Aux Dr Lassana Traoré de la pharmacie du fleuve; Dr Nouhoum Coulibaly de la pharmacie de la cathédrale ; Dr Diarra Mariam Dao de l'officine la pharmacie daoudabougou marché et au Dr Madihatouma Sanogo de la pharmacie de la mosquée et leurs personnels.

Pour la courtoisie, la gentillesse de leur accueil.

A toute la promotion 1999-2005 « promotion professeur Gaoussou KANOUTE » de la faculté de faculté de médecine de pharmacie et d'odonto-stomatologie.

Courage dans la vie

A mes collègues internes du LNS

Ce travail est le votre.

A doyen de la FMPOS

Je voudrais remercier particulièrement notre maître le professeur Anatole Tounkara, Doyen la faculté de médecine de pharmacie et d'odontostomatologie, dont le souci est la bonne formation de ses étudiants.

Mes remerciements vont à tous les professeurs de la FMPOS.

A tout le personnel de la FMPOS, qui s'est dévoué à notre cause; qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude.

Mes remerciements vont à tout le personnel LNS pour avoir rendu très agréable notre séjour.

A Mr Konaté et à tout le personnel du laboratoire de chimie analytique de la DNGM, qui ont bien voulu m'accepter dans leur laboratoire et qui ont déployé des efforts inestimables pour que nous puissions mener à bien ce travail.

HOMMAGES AUX MEMBRES DU JURY

A Notre maître et Président du jury

Professeur Boubacar Sidiki CISSE

Professeur en toxicologie à la FMPOS ;

Premier recteur de l'université du Mali,

Conseiller technique au ministère de la santé.

Nous avons suivi avec un intérêt tout particulier vos cours de toxicologie et de phytopharmacie.

Votre abord facile, votre franc parler, la rigueur dans le travail, l'amour du travail bien fait et le souci constant et permanent de la formation font de vous un homme très admirable et un très bon maître.

En acceptant de présider ce jury malgré vos multiples préoccupations, vous nous faites un honneur auquel nous sommes très sensibles, soyez en remercié cher maître.

A notre maître et juge

Professeur Abdoulaye Ag RHALI

Professeur en Médecine interne

Ancien directeur de l'INRSP, ancien secrétaire général de l'OCCGE

Directeur national du CNESS

Chargé de cours d'Endocrinologie, Sémiologie et Pathologie Médicale.

Cher Maître,

Nous sommes heureux de honneur que vous nous faite en acceptant de siégé dans ce jury. Votre abord facile , votre rigueur dans le travail ont fait de vous un maître exemplaire.

Nous somme profondément reconnaissant de nous compter parmi vos élèves.

A notre maître et membre du jury

Mr Madani KONARE

Ingénieur chimiste technologue (technologie des substances minérales)
Successivement, chef de la sous section contrôle de qualité des produits pétroliers

Adjoint au chef du laboratoire du PDRM

Chef du laboratoire du PDRM

Nous sommes très sensible à l'honneur que vous nous faites en acceptant de juger ce travail.

Votre apport au cours de l'élaboration de ce travail a été d'une qualité inestimable. Soyez en vivement remercié

Vos qualités humaines et intellectuelles, votre disponibilité et votre simplicité font de vous un exemple.

Je vous prie de croire, Monsieur, à l'expression de ma considération distinguée.

A Notre maître et Directeur de thèse

Professeur Gaoussou KANOUTE

Pharmacien

Professeur en chimie analytique à la FMPOS ;

Ancien directeur de l'hôpital du point G ;

Ancien conseiller technique chargé des reformes des hôpitaux au ministère de la santé, de la solidarité et des personnes âgées ;

Directeur général du laboratoire National de la santé (LNS).

Vous nous honorez en acceptant de nous donner et de diriger ce travail.

Votre rigueur scientifique, votre disponibilité, votre humanisme et votre modestie, forcent le respect et incitent à l'admiration.

Vous nous avez enseigné l'électrochimie et les méthodes instrumentales d'analyses avec les qualités d'un grand maître, vous resterez un exemple pour nous.

Nous vous prions de trouver dans ce modeste ouvrage l'expression de notre profonde gratitude.

SOMMAIRE

Liste des abréviations.....	vi
INTRODUCTION.....	1
I GENERALITES.....	3
I.1 LE SEL DE CONSOMMATION HUMAINE ET ANIMALE.....	3
I.1.1 Historique.....	4
I.1.2 Définition et caractéristiques du sel.....	4
I.1.3 Extraction du sel de l'eau de mer.....	4
I.1.4 Utilisations du sel.....	4
I.1.5 Rôle du sel dans l'organisme.....	5
I.1.6 Sel et santé publique.....	5
I.1.7 Normes pour le sel de cuisine.....	5
I.1.8 Définition de quelques termes et expressions.....	7
I.2 RAPPELS SUR LES METAUX LOURDS	9
1.Introduction.....	9
2. Définitions.....	9
3. propriétés des métaux.....	9
4. les métaux dans la classification périodique.....	10
5. Définitions des métaux lourds.....	11
6. Omniprésence de quelques métaux lourds.....	13
7. Métaux lourds et environnement.....	16
I.3 TOXICOLOGIE DES TROIS METAUX LOURDS	20
1.Plomb.....	20
2.Cadmium.....	26
3. Cuivre.....	30
I.4 NOTIONS GENERALES SUR LA SPECTROSCOPIE ABSORPTION ATOMIQUE...33	
1.Introduction.....	33
2.principe.....	33
I.5 VALIDATION ANALYTIQUE.....	39
1. Critères de validation.....	39
II Méthodologie.....	41
II.1 Méthodologie générale de l'analyse	41
II.1.1 Type et lieu d'étude.....	41
II.1.2 Echantillonnage.....	41
II.1.3 Critères d'inclusion.....	41
II.1.4 Critères d'exclusion.....	41
II.1.5 Traitement des données.....	41
II.1.6 Plan analytique.....	41
II.1.6.1 Méthodologie générale de la mise au point.....	41
II.1.6.2 Méthodologie de l'expérimentation.....	43
III. Résultats.....	43
III.1 Validation.....	44
III. Dosage.....	58
IV. COMMENTAIRES ET DISCUSSION.....	68
V CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS.....	70
VI REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	71
VII ANNEXES.....	73

Liste des abréviations sigles et symboles

°C: degré Celsius
μmol: micro mole
As: arsenic
Cd: Cadmium
CdB: cadmium sanguin
CdU: cadmium urinaire
CITRC: Centre de recherche international sur le cancer
cm: centimètre cube
Cr: chrome
Cu:cuivre
d: densité
DNGM: direction nationale de la géologie et des mines
EDL: lampe à décharge sans électrode
EDTA: éthylène diamine tetracétique
ETAAS : spectroscopie d'absorption atomique électrothermique
Faculté de médecine de pharmacie et d'odontostomatologie
g: gramme
Hg: mercure
IUPAC: union internationale de chimie pure et appliquée
KI: iodure de potassium
LNS: laboratoire national de la santé
m³: mètre cube
mA : milliampère
MIBk: méthyle isobutyl cétone
Ministère de l'éducation nationale
ml: millilitre
NaCl: Chlorure de sodium
NB: nota benné
Ni: Nickel
nm : nanomètre
OMS organisation mondiale de la santé
Pb: plomb
ppb: partie pour billion
ppm: partie pour million
s: seconde
SAAF: spectroscopie d'absorption atomique avec flamme
Se: sélénium
TDCI: troubles dues à la carence en iode
UMOA; union monétaire ouest africaine
UNICEF: United Nations International Children's Emergency Fund
Université de Bamako
Zn: zinc
Zpp: protoporphirine lié au zinc

INTRODUCTION

Les intoxications alimentaires aiguës ont pour la plupart du temps une origine bactérienne plutôt qu'une origine chimique.

De temps à autre, on signale toutefois des intoxications chimiques massives dues souvent à une erreur d'emploi comme par exemple des semences de blé conservées avec des pesticides (sels phénylmercuriques) et consommées directement; cependant il s'agit de cas relativement rares.

Par contre une intoxication insidieuse, avec tous les risques qu'elle peut présenter à long terme, existe avec la présence de "contaminants". Il peut s'agir de métaux lourds (Plomb, Arsenic, Mercure, Cadmium, Cuivre, etc....); de pesticides, de mycotoxines, de nitrates et de nitrites (à des teneurs élevées), de nitrosamines. [1]

Certains éléments minéraux sont considérés comme des éléments en traces ou ultra-traces.

Toutefois le caractère essentiel pour l'homme n'est établi de manière incontestable que pour quatre d'entre eux dont deux métaux : le manganèse et le molybdène.

Pour d'autres éléments métalliques l'apport alimentaire équilibré couvre largement les besoins chez l'homme. Beaucoup de ces métaux présentent même à faible dose, une toxicité à long terme.

Les toxicologues (comité d'experts) sont amenés à définir des doses alimentaires tolérables (doses journalières admissibles) et des valeurs maximales de contamination (concentrations maximale admises) pour les denrées alimentaires.

Le cadmium, le mercure, le plomb et l'arsenic sont des éléments en traces dont les effets délétères sont les mieux appréciés au plan expérimental ainsi qu'au plan de l'épidémiologie professionnelle et environnementale. [2]

Le sel (chlorure de sodium) est une denrée indispensable à l'alimentation humaine.

Dans la nature, le sel se trouve sous diverses formes (sel marin et sel gemme) et est utilisé sous toutes ces formes. [3]

Si le Mali à l'instar des autres pays touchés par la carence en iode, a adopté la stratégie universelle d'utilisation du sel iodé pour l'élimination durable des TDCI. [4], la consommation de sel gemme n'est pas à négliger dans certaines régions.

Le sel de catégorie alimentaire peut contenir en plus du chlorure de sodium (pas moins de 97%) des additifs mais aussi certains contaminants (certains métaux lourds) à des doses tolérables[5].

En application des articles 15,16 et 17 de l'arrêté interministériel N° 99-1622/MSPAS/MICA/MF du 12 juin 1999, le contrôle de qualité du sel de cuisine iodé se fait par le laboratoire national de la santé [4]

De nos jours, aucune étude n'ayant été réalisée au Mali sur l'évaluation des métaux lourds en général et plus particulièrement le cadmium, le cuivre et le plomb, dans le sel de consommation humaine et/ou animale, nous nous sommes proposés ce travail avec comme objectifs:

1) Objectif général :

Contribuer à l'évaluation des éléments minéraux dans le sel consommé au Mali.

2) Objectifs spécifiques

- Initier au sein du LNS une méthode d'analyse pour l'évaluation du plomb, du cuivre et du cadmium dans le sel.
- Evaluation d'une contamination éventuelle du sel par ces trois métaux.

I GENERALITES

I.1 Le sel de consommation humaine et animale

I.1.1. Historique

Au paléolithique, l'homme trouvait le sel dans la chair du gibier et du poisson dont il se nourrissait. Les premières formes d'exploitation de sel sont apparues au néolithique.

Les archéologues ont retrouvé dans les sources à Moriez dans les Alpes Haute Province des puits citernes constitués de baguettes de bois enfoncés à la verticale, accompagnés de reste d'un clayonnage. Cette structure a été découverte à plus de 9m de profondeur, elle était destinée à recueillir l'eau salée au milieu des alluvions. Les baguettes de bois devaient éviter le comblement de la source en contenant les alluvions.

Au néolithique l'homme découvrant l'agriculture, mange moins de viande et son manque de sel augmente.

Le sel est un besoin biologique et vital, d'ailleurs au Moyen Age les Hollandais condamnaient les prisonniers d'état à être enfermés avec des nourritures sans sel, ce qui les conduisait à d'affreuses souffrances et à la mort.

Le sel était utilisé pour soigner les brûlures, les piqûres, et les diverses blessures et pour faire des emplâtres.

A l'âge du fer on voit apparaître les premières techniques d'extraction minière du sel en Autriche.

Le sel est certes indispensable à l'alimentation humaine et animale, mais aussi un moyen pour conserver la viande et le poisson. Le sel fut donc dès le début de la civilisation l'objet d'un commerce intense entre les régions productrices et celles qui en étaient dépourvues.

En Chine, on échangeait par exemple, des sacs de sel contre des chevaux et des armes.

En Afrique le sel était perçu comme une monnaie. Un bloc de sel était échangé par exemple contre un mouton, une vache etc.... Au Congo, trois chèvres se payaient deux paniers de sel. [3]

A Tombouctou, on échangeait un esclave contre une plaque de sel de la taille de son pied.

Le mot sel tout comme salaire, tirent leur origine du mot latin "salarium" qui veut dire monnaie distribuée aux soldats pour leur achat de sel.

I.1.2. Définition et caractéristiques du sel.

Selon le petit Larousse, le sel est une substance incolore, cristallisée, friable, soluble et d'un goût acré, employée pour l'assaisonnement ou la conservation des aliments.

A l'état pur le sel est fait de petits cristaux de dimension inférieure à 1mm, incolore, inodore, dure et solide. Il est chimiquement appelé chlorure de sodium, sa formule brute est : NaCl. Il est abondant dans la nature sous diverses formes:

- ◆ Sel marin tiré de l'eau de mer. L'eau de mer en contient des quantités variables (9g/l en mer baltique, environ 30g/l dans l'océan atlantique et la mer méditerranée). [21]
- ◆ Sel gemme, sous forme de roche à l'intérieur des terres ou cristallisé dans la terre. En effet, ce dernier a lui aussi une origine marine; les dépôts de sel gemme sont constitués sur l'emplacement d'anciennes mers qui se sont évaporées après avoir été isolées du reste des océans et des mers. Le sel gemme est mêlé d'impuretés.
- ◆ On trouve le sel naturellement dans la viande, les lentilles, les épinards, les poissons, les laitages etc....[21]

I.1.3 Extraction du sel de l'eau de mer

L'extraction du sel marin se fait à partir d'installations appelées marais salants. L'extraction se fait selon la méthode suivante:

On fait venir l'eau de mer dans un premier bassin appelé vasière où elle est décantée. Cette eau clarifiée passe dans d'autres bassins plus larges que l'on appelle bassins de concentration, où une partie de l'eau s'évapore; d'autres impuretés se déposent. Le liquide qui surnage de ces bassins est très riche en sel. Ce liquide passe dans des bassins très plats appelés tables salants (Quelques cm de hauteur) .Dans ces tables la totalité de l'eau s'évapore et il reste des dépôts de cristaux de sel que l'on rassemble en tas. On les fait sécher, puis on les met en sacs. [22]

NB: Le sel gemme quant à lui se trouve dans des mines, des carrières creusées dans des gisements provenant de l'évaporation de très anciennes mers et océans.

I.1.4 Utilisations du sel. [21]

Le sel est employé comme condiment dans la préparation des aliments. C'est le seul condiment minéral.

Il est utilisé en pâtisserie où il contribue à la couleur et à la saveur de certaines préparations.

Il ralentit la fermentation, il permet de conserver certaines denrées; il empêche certaines bactéries de se développer, il peut détruire les microbes dans les

viandes, les poissons etc. ... c'est un déshydratant, un conservateur et un antiseptique.

L'électrolyse de la solution aqueuse de chlorure de sodium permet de préparer soit la soude qui est un produit chimique très important, soit l'eau de javel qui est utilisée comme désinfectant et comme détergent.

I.1.5. Rôle du sel dans l'organisme [3]

Le sel est nécessaire à la vie, il participe au bon fonctionnement et à la juste hydratation de tous les tissus du corps humain (celui ci, à l'âge adulte est composé de 65 % d'eau).

Le sel nous apporte des minéraux (Chlore, sodium) et des oligo-éléments. Il donne de la saveur aux aliments et stimule l'appétit. Il régule la pression osmotique et la tension artérielle.

Lorsque nous consommons trop de sel, l'eau des cellules passe dans les liquides extracellulaires, ce qui produit une augmentation de leur volume, Cela peut favoriser une hypertension artérielle, mais aussi être à l'origine des oedèmes dans différents endroits du corps.

Le sel ne contient aucune calorie. 2g/j seraient idéals ; toutefois, pour être en forme et mener une vie active, nos besoins sont plus importants (un adulte devrait consommer entre 4 et 6g/j).

L'élimination du sel se fait par les urines, la sueur et les selles.

I.1.6. Sel et santé publique

Dans le cadre de la lutte et la prévention des TDCI et des caries, le sel est utilisé comme support de l'iode et du fluor. De nos jours les TDCI constituent un problème majeur de santé publique. Il faut signaler que le Mali, a l'instar des autres pays touchés par la carence en iode, a adopté la stratégie universelle de l'iodation du sel pour l'élimination durable des TDCI. L'utilisation du sel iodé s'est révélée la stratégie la moins coûteuse, la plus accessible et la plus adaptée pour lutter contre les troubles dus à la carence en iode. [4]

I.1.7. Normes pour le sel de cuisine. [5]

I.1.7.1. Domaines d'application

Le sel de qualité alimentaire est un produit cristallisé, constitué essentiellement de chlorure de sodium. Il peut provenir de la mer, de gisements souterrains de sel gemme ou de saumure naturelle.

La norme vise le sel utilisé comme ingrédient alimentaire et destiné aussi bien à la vente directe au consommateur, qu'à l'industrie alimentaire. Elle s'applique au sel utilisé comme entraîneur d'additifs et/ou d'éléments nutritifs.

I.1.7.2. Teneurs en chlorure de sodium

La teneur en chlorure de sodium ne doit pas être inférieure à 97 % sur la base du poids sec et à l'exclusion des additifs.

I.1.7.3. Les additifs.

Le produit peut contenir les additifs alimentaires ci après.

Tableau I: concentration des additifs pour le sel

Antiagglomérants	Concentration maximale dans le produit fini
Carbonate de calcium ou de magnésium	20g/kg seul ou en combinaison
Magnésie; phosphate tricalcique;	
Silice, silicate de calcium, silicate de magnésium silicate de sodium- aluminium; Silicate de sodium-magnésium;	
Sels d'aluminium, de calcium, de magnésium, de calcium ou de sodium;	
Des acides myristique, palmitique, ou stéarique	
Modificateurs de la structure cristalline : ferrocyanure de sodium, de potassium ou de calcium	10mg/ kg, seul ou en combinaison, exprimés en Fe (CN) ₆ *
Polysorbate80	10mg/kg
Dméthylpoysiloxane	10mg/kg de résidu / kg

*Pour les ferrocyanures de sodium et de potassium, la concentration maximale peut dépasser 20mg/kg quand ils sont utilisés pour la préparation du sel dendritique.

I.1.7.4. Les contaminants.

Tableau II: Concentrations maximales admises de certains métaux pour le sel

Contaminants	Concentration maximale (mg/ kg)
Arsenic	0.5
Cuivre	2
Plomb	2
Cadmium	0.5
Mercuré	0.1

I.1.7.5 Étiquetage

Outres les exigences obligatoires que l'on retrouve dans la norme générale codex pour l'étiquetage des aliments conditionnés, les spécifications suivantes s'appliquent:

- ◆ Désignation à afficher: "sel";
- ◆ La désignation sel doit s'accompagner de l'une des mentions suivantes:
 - De qualité alimentaire
 - De cuisine ou de table;A proximité immédiate du nom du produit.
- ◆ Lorsque le sel contient un ou plusieurs sels de ferrocyanure ajoutés à la saumure durant l'étape de cristallisation, le qualificatif dendritique pourra être ajouté à la désignation;
- ◆ Une indication de l'origine du sel ou de la méthode d'extraction peut figurer sur l'étiquette;
- ◆ Lorsque le sel est utilisé comme entraîneur d'un ou plusieurs éléments nutritifs, et vendu en tant que tel, pour des raisons de santé publique, le produit doit être désigné de manière appropriée au moyen des expressions telles que: "sel iodé" " sel fluoré", "sel enrichi en fer" ainsi que la date de péremption (si l'additifs a une durée de vie déterminée).

I.1.8 Définition de quelques termes et expressions [5]

I.1.8.1. Additifs alimentaires

" On entend par additif alimentaire toute substance qui n'est pas normalement consommée en tant que denrée alimentaire en soi et habituellement non utilisée comme ingrédient caractéristique d'une denrée alimentaire, possédant ou non une valeur nutritive, et dont l'adjonction intentionnelle aux denrées alimentaires, dans un but technologique ou organoleptique, à une quelconque étape de leur fabrication, transformation, préparation, traitement, conditionnement, emballage, transport ou entreposage, de ladite denrée entraîne ou peut entraîner (directement ou indirectement), son incorporation ou celle des ses dérivés dans la denrée ou peut affecter d'une autre façon les caractéristiques de ladite denrée."

L'expression ne s'applique ni aux contaminants, ni aux substances ajoutées aux denrées alimentaires dans le but d'en maintenir ou d'améliorer les propriétés nutritives; ni au chlorure de sodium.

I.1.8.2. Auxiliaire technologique

"Substance ou matière, à l'exclusion de tout appareil ou instrument, qui n'est pas consommée comme ingrédient alimentaire en soi, qui est intentionnellement utilisée dans la transformation des matières premières, des denrées alimentaires ou de leurs ingrédients, pour répondre à un certain objectif technologique pendant le traitement ou la transformation et pouvant avoir pour résultat la présence non intentionnelle mais inévitable de résidus ou de dérivés dans le produit fini."

I.1.8.2. Contaminant

"Aux fins du codex alimentarius on entend par contaminant, toute substance, qui n'est pas ajoutée intentionnellement mais qui est cependant présent dans les aliments par la suite de leur production (y compris les opérations culturales, l'élevage du bétail et médecine vétérinaire), de la confection ; de la transformation, de la préparation, du conditionnement, de l'emballage, du transport et de la conservation de ces aliments ou par suite d'une contamination provenant de l'environnement."

I.1.8.3. Ingrédient

"Le terme ingrédient signifie toute substance, à l'exclusion des additifs, utilisée dans la fabrication ou la préparation d'une denrée et présente dans le produit fini"

I.1.8.4 Denrée alimentaire

"On entend par denrée alimentaire, toute substance traitée, partiellement traitée ou brute destinée à l'alimentation humaine ; ce terme englobe les boissons, les gommes à mâcher et toutes les substances utilisées dans la fabrication, la préparation ou le traitement des aliments, à l'exclusion des cosmétiques ou du tabac ou des substances employées uniquement comme médicaments."

I.2 Rappel Sur LES METAUX LOURDS

I.2.1. Introduction:

L'histoire des métaux lourds n'a pas été écrite. Et pourtant, ils paraissent étroitement liés à la civilisation. L'or, l'argent, le cuivre ont permis de fabriquer les premières pièces de monnaie. Sans métaux lourds, il n'y aurait pas eu de distribution d'eau potable à Rome par les canalisations en plomb. Ni peintures, car les peintures anciennes ont résisté au temps grâce aux métaux incorporés aux pigments (le « jaune de Naples », à base de plomb, le « vermillon de mercure »...), ni vitraux dans les cathédrales, ni miroirs, étamés d'un amalgame d'étain et de mercure... L'homme a utilisé les métaux lourds et continue à les utiliser. Parfois avec excès, souvent avec inconscience. Ou pire, en toute conscience. Si les métaux lourds ont fait la civilisation, ils peuvent aussi la défaire. Car les métaux lourds sont aussi des toxiques puissants. [10]

I.2.2. Définitions

I.2.2.1. Métal

Corps simple caractérisé par un éclat particulier dit <<éclat métallique>>, une aptitude à la déformation, une tendance marquée à former des cations, et conduisant bien en général la chaleur et l'électricité. [13]

Un métal est une matière, issu le plus souvent d'un minerais ou d'un autre métal, doté d'un éclat spécial, bon conducteur de la chaleur, et de l'électricité, ayant des caractéristiques de dureté, et malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie...[14]

I.2.2.2. Métalloïde

Un métalloïde est corps simple susceptible de libérer des anions simples [13]

Un métalloïde est un élément qui combine certaines caractéristiques du métal et d'autres caractéristiques opposés (l'absence de conductivité électrique par exemple) [14]

I.2.3. Propriétés des métaux [14]

Les métaux diffèrent des métalloïdes par un certain nombre de propriétés dont les plus importantes sont les suivantes:

- Les métaux ont un aspect brillant

- Ils possèdent à un degré plus ou moins marqué des propriétés mécaniques particulières: ils peuvent être étirés en fils (ductilité) ou mise en feuilles minces (malléabilité) etc.
- En général ce sont des substances plus dures que les métalloïdes solides.
- Ils sont bons conducteurs de la chaleur et de l'électricité. Cette propriété est en relation avec la mobilité des électrons des atomes métalliques.

Ces propriétés dans l'ensemble, doivent être considérés comme les propriétés caractéristiques d'un éclat métallique et plutôt que celles des métaux eux-mêmes.

- Les métaux possèdent la propriété de donner des ions positifs par perte d'électrons périphériques de valence [7]
- Ont en général leur masse volumique élevée, supérieur à 5g/m^3

I.2.4. Les métaux dans la classification périodique des éléments

Considérons la classification élargie des éléments, nous savons que les éléments non métalliques ou métalloïdes se situent à droite et sur la ligne passant par le Bore, le Silicium, l'Arsenic et l'Astate. Tous les éléments situés à gauche de cette ligne sont des métaux (Cf. fig 1). Il faut cependant souligner que les éléments situés à la frontière sont parfois difficiles à classer dans l'un ou l'autre groupe et que la répartition ci dessus est assez arbitraire.[7]

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

- Métaux
- Semi-conducteurs
- Non-métaux
- Gaz nobles
- Lanthanides et actinides

- Li** : Solide à 25°C, sous 1 bar
- He** : Gaz à 25°C, sous 1 bar
- Br** : Liquide à 25°C, sous 1 bar
- Tc** : Obtenu par synthèse

	I																	VIII						
1	H 1																	He 2						
2	Li 3	Be 4																	B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
3	Na 11	Mg 12																	Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
4	K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36						
5	Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54						
6	Cs 55	Ba 56	Lu 71	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86						
7	Fr 87	Ra 88	Lw 103	Rf 104	Db 105	Sg 106	Bh 107	Hs 108	Mt 109	Uun 110	Uuu 111	Uub 112												

Série des Lanthanides

La 57	Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Tb 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70
-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------

Série des Actinides

Ac 89	Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102
-----------------	-----------------	-----------------	----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	-----------------	------------------	------------------	------------------

Figure 1: tableau de Mendeleïev

I.2.5. Définitions des métaux lourds

Le terme "métaux lourds" a été introduit historiquement au début du XX^{ème} siècle, et comportait à l'époque le mercure, le plomb et le Cadmium.

De nos jours le langage courant a vulgarisé le terme "métaux lourds" englobant à tort un grand nombre d'éléments.

Les définitions des métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- tout métal ayant une densité supérieure à 5,
- tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du Sodium (Z=11),
- tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.

Certains chercheurs utilisent des définitions plus spécifiques encore. Le géologue, par exemple, considérera comme métal lourd tout métal réagissant avec la pyrimidine (C₆H₅N).

Dans le traitement des déchets liquides, les métaux lourds indésirables auxquels on s'intéresse principalement sont : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le mercure (Hg), le nickel (Ni), le plomb (Pb), le sélénium (Se), le zinc (Zn).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le nickel (Ni), le plomb (Pb), l'étain (Sn), le zinc (Zn).

Enfin, dans l'industrie en général, on considère comme métal lourd tout métal de densité supérieure à 5, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme. [12]

Le tableau suivant donne quelques caractéristiques chimiques du plomb, du cadmium et du cuivre ainsi que les principaux minerais d'origine

Tableau III: Caractéristiques physico-chimiques

Caractéristiques	Plomb	Cadmium	Cuivre
Masse atomique	207.19	112.40	63.54
Masse volumique (g/cm ³)	11.35	8.6	8.96
Température de fusion (en °C)	327.4	320.9	1093
Température d'ébullition (en °C)	1725	765	2595
Symbole chimique	Pb	Cd	Cu
Minerais d'origine	Galène	Scories du Zinc	Chalcopyrite, Malachite

I.2.6. Omniprésence de quelques métaux lourds

La problématique même des métaux et des métaux lourds en particulier repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits, et se retrouvent à de nombreux niveaux : métallurgie, chimie, pharmacie, énergie, etc. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer. D'ailleurs, comme le montre le tableau suivant, leur production est en augmentation par rapport à celle des années 1980.

Tableau IV: production mondiale de quelques métaux lourds

Production mondiale en milliers de tonnes	Arsenic	Cadmium	Chrome	Mercure	Plomb
Années 80	-	16	4000	7	3400
Années 90	50.1	18.882	12393	1984	8013

I.2.6.1. Le plomb

Le plomb est un métal, il appartient au groupe IV_A de la classification périodique des éléments. (cf. fig1)

C'est un corps simple de symbole Pb, de numéro atomique 82 et de poids atomique 207.2.

Les températures de fusion et d'ébullition sont respectivement 327°C et 1740°C. Il possède quatre électrons sur sa dernière couche (couche périphérique). Il possède deux états d'oxydation. La perte de deux électrons donne naissance au degré d'oxydation +2. C'est degré du métal dans les sels de plomb courants ou sels plumbeux. Par la perte de ses quatre électrons périphériques, le plomb peut prendre le degré d'oxydation +4. En effet le cation Pb⁴⁺ n'existe pas en solution aqueuse [9].

Les oxydes communs sont la litharge ou monoxyde de plomb (PbO), le minium (Pb₃O₄).

A l'état d'oxydation +2, le plomb forme de nombreux composés du type normal tel que le nitrate de plomb (PbNO₃), et le carbonate de plomb (PbCO₃) qui se rencontre à l'état naturel sous une forme minérale, la cérusite.

Les autres composés sont le sulfate de plomb (PbSO₄) et le chromate de plomb (PbCrO₄), utilisé comme pigment et baptisé jaune de chrome.

Le plomb se rencontre dans de nombreux minerais, mais le plus important est la galène ou sulfure de plomb à partir de laquelle s'effectue sa préparation métallurgique [8].

La fabrication des accumulateurs constitue la principale utilisation du plomb (environ 50 % de la consommation totale). Les caractères d'imprimerie, les

gaines de câbles électriques et les tuyaux pour les canalisations d'eau et de gaz constituaient des marchés importants qui ont considérablement diminué. D'autres comme les bandes et les tables de plomb laminé pour les couvertures et l'insonorisation dans le bâtiment, le plomb de chasse, les capsules de bouteilles et les métaux d'apport pour soudures se maintiennent ou éventuellement progressent. Les plaques de plomb sont utilisées dans la lutte contre la corrosion (industrie chimique) et dans la protection contre les rayonnements (installations utilisant les rayons X ou γ , énergie nucléaire). Le plomb entre dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion et d'alliages antifriction (avec de l'étain ou du cuivre). Les composés chimiques du plomb sont importants pour leurs applications industrielles: Matière active des accumulateurs, cristallerie, verrerie technique (tubes de télévision), fabrication des pigments, de peintures anticorrosion, de stabilisants pour les plastiques, de glaçures pour les céramiques et les poteries, etc. Les additifs à base de plomb (Plomb tétra éthyle) ont joué un rôle important dans l'industrie des carburants grâce à leurs propriétés antidétonantes, mais sont de moins en moins employés à cause de la pollution atmosphérique qu'ils engendrent.

Les principales sources de plomb se trouvent en Australie, aux Etats-Unis, au Canada, au Mexique, au Pérou et en Russie. Les Etats-Unis consomment la moitié de la production mondiale.

I.2.6.2. Le Cadmium

Le cadmium est élément naturel, présent dans certains minerais (notamment le zinc) sous forme d'impuretés. Ce métal était inconnu jusqu'au XIX^{ème} siècle, jusqu'à ce que ses caractéristiques physico-chimiques soient mises en évidence et utilisés notamment dans les batteries. Le tableau ci dessus donne quelques caractéristiques du métal

Le cadmium appartient au groupe II_B de la classification périodique des éléments en même temps que le mercure et zinc. Dans ses combinaisons le cadmium est dans un état d'oxydation +2. On le trouve sous forme d'oxyde, de carbonate, de sulfate de chlorure et de sulfure.

Le cadmium est récupéré lors de l'élaboration du zinc, du plomb et du cuivre. Appliqué en couche mince, il protège l'acier contre la corrosion. Il constitue les plaques négatives des accumulateurs au nickel-cadmium. Le cadmium entre dans la composition d'alliages dont il abaisse le point de fusion et d'alliages antifriction. Le cadmium est utilisé pour la commande des réacteurs nucléaires et le blindage d'appareils de mesure. Les sels de cadmium sont employés dans la photographie, la fabrication des feux d'artifice, les caoutchoucs, la porcelaine, etc.

Les oxydes de cadmium sont utilisés comme stabilisants pour matières plastiques, et pigment pour émaux.

I.2.6.3. L'arsenic

L'arsenic a été largement utilisé en agriculture et dans l'industrie pour éliminer une multitude d'organismes ou en réduire le nombre. Les traitements fongicides pour les semences et l'application d'insecticides sur les cultures sont des exemples d'utilisations passées. L'arsenic et ses dérivés sont employés dans les applications suivantes: traitement du bois sous pression, fabrication d'émail et de céramique en verrerie, durcissement des alliages de cuivre et de plomb en métallurgie. Parmi les applications secondaires de l'arsenic, on peut citer les feux d'artifice, les micros puces et les éléments « photoélectriques » dans l'industrie de l'électronique où l'arséniure de gallium se présente comme un nouveau semi-conducteur très prometteur.

1.2.6.4. Chrome

Le chrome, est utilisé sous forme de chromite (FeOCrO_2) dans l'industrie métallurgique et dans l'industrie chimique. On le trouve également sous la forme de ferrochrome, utilisé pour la production d'aciers inoxydables et d'alliages divers. Le chrome est également employé comme pigment pour la peinture, le caoutchouc, le papier, l'encre d'imprimerie, ou encore pour le tannage des peaux.

1.2.6.5. Mercure

On obtient le mercure par grillage du cinabre (sulfure de mercure). Il se combine avec d'autres métaux pour former des alliages, appelés amalgames. Il permet d'extraire l'or et l'argent avec lesquels il se combine. On l'emploie dans la fabrication de thermomètres, baromètres, pompes à vides, lampes et redresseurs à vapeurs de mercure.

Employé en thérapeutique depuis l'Antiquité, le mercure a perdu de son intérêt au profit d'autres médicaments plus actifs et moins toxiques.

Bichlorure (sublimé) comme antiseptique, le protochlorure (calomel) comme purgatif, les oxydes jaunes et rouges en pommades dermatologique et ophtalmologique.

I.2.6.6. Le cuivre

Le cuivre appartient au groupe I_B de la classification périodique en même temps que l'argent et l'or. C'est un corps simple de symbole Cu.

Il possède deux états D'oxydation +1 et +2. Il existe à l'état natif sous forme de sulfure (CuS) et d'oxyde (Cu_2O) appelé cuprite. Le minerai le plus important est le sulfate double de cuivre et fer appelé chalcopryrite (CuFeS_2).

On trouve également des carbonates basiques : la malachite [Cu.Cu (OH)_2] et l'azurite [$2\text{CuCO}_3.\text{Cu (OH)}_2$]

Le cuivre est l'un des métaux les plus employés à cause de ses propriétés physiques et particulièrement de sa conductibilité électrique.

Il est utilisé en métallurgie dans la fabrication des alliages avec d'autres métaux comme: le Zinc, l'or, l'argent, le nickel, etc.

Dans l'industrie il est utilisé dans la fabrication des matériels électriques.

On l'utilise en plomberie en chaudronnerie. Les dérivés du cuivre sont utilisés comme catalyseur dans la fabrication du caoutchouc.

Il est employé comme pigment pour la céramique, pour la peinture des textiles, comme fongicides, comme insecticides. Il entre dans la composition d'encres indélébiles.

I.2.7. Métaux lourds et environnement

Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantité très faible on dit que les métaux sont présents en trace, ils sont aussi la trace du passé géochimique et l'activité de l'homme.

Poser la question des conséquences des métaux lourds sur l'environnement peut paraître à certains égards incongrue dans la mesure où les métaux lourds sont des éléments naturels, présents dans tous les compartiments de notre environnement, l'air, l'eau, les sols.

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de source naturelle et humaine

I.2.7.1. Les sources naturelles

Les métaux lourds, comme tout minerai, sont présents dans les roches, et sont diffusés avec l'érosion. Les métaux lourds en surface ne viennent cependant pas tous de la roche, puisqu'il peut y avoir cumul entre ce qui vient du sous-sol et ce qui est apporté par l'air, qui peut provenir de très loin (plomb dans les glaces des pôles).

I.2.7.1.1. Passage du minerai au contaminant.

Ces gisements naturels, enfouis dans les roches, deviennent accessibles et contaminants potentiels à quatre occasions :

- l'exploitation (les mines) et l'utilisation,
- l'érosion qui transporte les métaux vers les sols, les eaux de surface et les sédiments,
- Les prélèvements d'eau. En puisant dans des nappes phréatiques de plus en plus profondes, on peut tomber sur une nappe contaminée par une roche très chargée en métaux lourds. Cette source de mobilisation des métaux lourds est la moins connue, mais aujourd'hui l'une des plus fréquentes,

- Les éruptions volcaniques terrestres ou sous-marines. Une éruption volcanique libère surtout de grosses quantités de gaz carbonique et de soufre, mais aussi des métaux lourds. On estime que les volcans libèrent en moyenne annuelle dans le monde, de 800 à 1.400 tonnes de cadmium, 18.800 à 27.000 tonnes de cuivre, 3.200 à 4.200 tonnes de plomb, et 1.000 tonnes de mercure dans l'atmosphère.

NB: Le Mali pays continental, est un pays à vocation minière l'exploitation minière concerne surtout l'or, dans lequel le pays se classe 3^{ème} producteur sur le continent africain.

Le pays ne connaît pas d'éruption volcanique.

Sous réserve de recherches poussées, les rejets d'origines naturelles de plomb, cadmium et de cuivre sont à minimiser dans le contexte Malien.

I.2.7.2. Les sources anthropiques

L'activité humaine n'a apporté aucun changement dans les volumes de métaux lourds. Il n'y a ni création, ni suppression. Elle a surtout changé la répartition des métaux, les formes chimiques (ou spéciations) et les concentrations par l'introduction de nouveaux modes de dispersion (fumées, égouts, les gaz d'échappement des véhicules, l'agriculture et les déchets liquides et solides...). Si une partie des métaux lourds part directement dans le sol et les eaux, l'essentiel est d'abord émis dans l'atmosphère avant de rejoindre les deux autres éléments. Certains métaux (le cadmium, l'arsenic, et surtout le mercure et le plomb) sont introduits dans l'environnement, de façon quasi exclusive par l'homme.

Le tableau suivant (tiré d'une étude de Lantzy et Mackenzie) montre le rapport entre le flux lié à l'activité humaine et le flux naturel de quelques métaux.

Tableau VI : rapport flux lié à l'homme/flux naturel

Elément	Flux lié à l'homme/flux naturel (%)
Chrome	161
Cadmium	1897
Arsenic	2786
Mercure	27500
Plomb	34583

I.2.7.2.1. Emission et utilisation [14]

Il faut distinguer les utilisations présentées ci-dessus et les émissions. Dans certains cas, l'utilisation et l'émission sont égales et concomitantes (le plomb dans l'essence, utilisé comme antidétonant et rejeté dans les gaz d'échappement). Dans, d'autres cas, l'émission est retardée par rapport à l'utilisation. C'est le cas du plomb et du cadmium, utilisés dans les piles, batteries et accumulateurs. Il n'y a aucun dégagement de métal pendant l'utilisation. Les rejets toxiques surviennent en fin d'usage, lorsque les batteries sont stockées dans des décharges ou lorsque les piles sont incinérées.

I.2.7.2.1.1. Contamination de l'air [14]

Les activités humaines représentent la principale source de pollution de l'air, les plus importantes étant la production d'énergie électrique, l'industrie et l'automobile. Les rejets atmosphériques concernent tous les métaux et représentent des masses importantes qui se chiffrent par dizaines, par centaines ou par milliers de tonnes selon les métaux.

Le plomb est ajouté à l'essence depuis les années 1920, pour deux raisons. Il sert à lubrifier les soupapes des moteurs et surtout à un rôle d'antidétonant, en évitant que le mélange air-essence n'explose trop tôt. Cette caractéristique est symbolisée par « l'indice d'octane ». Plus l'indice d'octane est élevé, meilleures sont les capacités d'accélération) et l'additif de plomb est devenu de plus en plus nécessaire. Le plomb représentait alors le tiers du poids des particules émises par les gaz d'échappement. La production mondiale de plomb pour la production d'additifs aux carburants automobiles n'a cessé d'augmenter jusqu'au milieu des années 70, pour atteindre alors 380.000 tonnes de rejets par an. Avec les efforts répétés pour limiter les rejets de métaux lourds, ceux-ci sont devenus un élément mineur de la pollution atmosphérique, par rapport à d'autres constituants.

Le tableau suivant donne l'évolution et l'origine des émissions de métaux lourds en France.

Tableau VII: Emission des métaux lourds en France.

	Evolution en tonnes				Répartition en % (en 1998)			
	1990	1995	1998	2002	Energie	Industrie	Transports	Autres
Arsenic (As)	24,1	21	22,3	18,5	6 %	93 %		1 %
Cadmium (Cd)	15,7	13,4	14	14,1	1 %	86 %		13 %
Chrome (Cr)	376	194	240	256	1 %	99 %		
Cuivre (Cu)	92,3	90,4	91,4	90,8	3 %	35 %	60 %	2 %
Mercure (Hg)	43,4	37,5	36,2	33,8	9 %	85 %		6 %
Nickel (Ni)	280	229	225	218	48 %	47 %		5 %
Plomb (Pb)	4.576	1.605	1.190	387		27 %	72 %*	1 %
Sélénium (Se)	10,8	11,2	12	12,1	6 %	92 %		2 %
Zinc (Zn)	1.938	1.297	1.505	1.570	1 %	97 %		2 %

Ce tableau permet de constater que l'automobile et le transport en général, ont été les principales sources d'émission de plomb et cuivre et l'industrie pour les autres métaux. Les émissions de plomb ont chuté de 90% après son interdiction dans l'essence. En dehors du transport et l'industrie; l'incinération des déchets, la fusion métallurgique etc., constituent des sources d'émission des métaux lourds.

Il faut noter que l'interdiction du plomb dans l'essence est entrée en vigueur dans les pays de L'UEMOA et particulièrement au Mali depuis décembre 2005.

I.3 Toxicologie du plomb, du cadmium et du cuivre

I.3.1 plomb [15]

Le plomb cause beaucoup de problèmes pour la santé de l'homme, le plus connu est le saturnisme

I.3.1.1 les voies d'exposition

Le plomb pénètre dans l'organisme principalement par la voie pulmonaire et digestive mais aussi par la voie cutanée

I.3.1.1.1. La voie pulmonaire

Lorsque le toxique est présent dans l'atmosphère, un homme au repos inhale au maximum 12 à 15 m³ d'air par 24h. La surface des alvéoles, environ 100 m³ et la finesse extrême du système alvéolo-capillaire, favorisent, une intoxication importante et rapide du toxique.

L'absorption pulmonaire du plomb dépend de la taille des particules et de la fréquence respiratoire.

Une faible proportion de taille supérieure à 0.5 µm est retenue au niveau pulmonaire. La rétention des particules de diamètre inférieur à 0.5 µm est inversement proportionnelle à leur taille.

Le plomb qui pénètre dans les poumons est presque complètement absorbé. Le reste des particules de plomb qui restent dans les voies respiratoires supérieures, est dirigé vers le système gastro-intestinal où elles sont ingérées. Le plomb ne s'accumule pas dans les voies respiratoires.

I.3.1.1.2. La voie digestive

La voie digestive est la voie commune car des concentrations diverses se trouvent dans notre alimentation.

L'absorption digestive peut concerner le plomb d'abord inhalé ou ingéré par suite d'un processus d'épuration pulmonaire ou du plomb ingéré directement avec les aliments ou avec des poussières se trouvant dans les narines ou les objets portés à la bouche notamment chez les jeunes enfants. [14]

L'absorption gastro-intestinale du plomb varie selon l'état physiologique du sujet (jeune ou âgé) et le type de composé ingéré (organique ou inorganique) le sexe (les femmes sont les plus sensibles au saturnisme) et aussi la taille des particules. Ainsi le taux d'absorption du plomb peut varier de 5 à 15% chez l'adulte, à 60 à 80% chez l'adulte à jeun ; il est d'environ 30 à 50% chez l'enfant. [15]

Le plomb est absorbé à plus de 90% au niveau gastro-intestinal. Un régime riche en calcium diminue l'absorption du plomb par un mécanisme de compétition, il en est de même avec les phosphates. Les phospholipides et vitamines D et C favorisent l'absorption du plomb. L'acide citrique et les amines

agissent dans le même sens par chélation. L'alcool augmente l'absorption par augmentation de la perméabilité et de l'acidité intestinale. [16]

I.3.1.1.3. La voie cutanée.

L'absorption du plomb par cette voie se fait de façon rare

Remarque :

L'importance relative des ces différentes voies diffère selon qu'il s'agisse d'un enfant ou d'un adulte. Un soudeur découpant avec du chalumeau des plaques métalliques respirera des fumées plombifères, l'inhalation sera donc importante pour ces travailleurs. En revanche, un jeune enfant vivant dans un immeuble ancien revêtu de peintures vétustes et dégradées, ingèrera du plomb par l'intermédiaire des poussières et des écailles des vieilles peintures. Chez le jeune enfant la voie digestive est la principale voie d'entrée du plomb dans l'organisme.

I. 3.1.2. Distribution

Indépendamment de la voie d'absorption, le plomb absorbé passe dans la circulation sanguine où plus de 90% se trouve liée aux érythrocytes (il se fixe surtout à l'intérieur de la cellule plutôt que sur la membrane), le reste diffuse dans le sérum. [15]

Le plomb est distribué par le sang à divers organes: le foie; la rate; la moelle osseuse; et surtout les os. Le plomb sanguin ne représente que 1 à 2 % de la quantité totale de plomb dans l'organisme, les tissus mous (les reins, la rate, le foie) en contiennent 5 à 10% et plus de 90% est fixé sur les os. [10]. Le plomb passe aussi dans le placenta et le lait maternel

I.3.1.3. Excrétion

Le plomb est principalement (75 %) éliminé par les urines, 15 à 20% du plomb sont éliminés par les fèces. L'élimination se fait également par la salive, la sueur, les ongles et les cheveux.

I.3.1.4. Demi-vie

La demi-vie du plomb est d'environ 30 jours dans le sang; 40 à 60 jours dans des organes comme: le foie, les reins, le système nerveux central et les muscles. Dans le compartiment osseux la demi-vie est d'environ 30 ans.

La demi-vie du plomb dans le corps entier dépend de la charge corporelle, qui elle-même est liée à la durée d'exposition des travailleurs

I.3.1.5. Symptomatologie

Les modalités de l'intoxication par le plomb dépendent des circonstances (aiguë ou chronique) entre autres.

I.3.1.5.1. Intoxication aiguë

Elle est rare et survient à la suite d'ingestion accidentelle de sels de plomb rapidement absorbés au niveau de l'estomac. Ses symptômes ne doivent pas être confondus avec les épisodes aigus survenant pendant l'évolution d'une intoxication chronique.

Les troubles digestifs sont les premiers à se manifester: nausées, vomissements, brûlures oesophagiennes, douleurs abdominales paroxystiques évidentes, différentes de celles de la colique de plomb. Le liseré gingival (liseré de Burton) peut apparaître en quelques heures. Les selles ou la diarrhée peuvent être de coloration noire (sulfure de plomb)

Les troubles s'étendent en quelques heures, puis il apparaît une agitation ; par fois des convulsions. La tension s'abaisse, l'aspect du malade s'altère.

L'atteinte du système neuromusculaire se traduit par des paraesthésies, des myalgies et une asthénie musculaire intense. L'atteinte rénale est masquée, mais l'oligurie et la protéinurie font place à une anurie lentement régressive au prix des séquelles rénales inhabituelles lors d'une tubulopathie aiguë. Parfois la mort abrège l'évolution au 4^e ou 5^e jour par collapsus au cours d'un coma convulsif. [17,18].

I.3.1.5.2. Intoxication chronique ou saturnisme

L'intoxication chronique ou saturnisme est en fait beaucoup plus fréquente. C'est le plus fréquent des intoxications professionnelles. Le terme saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb.

Ce type d'intoxication se produit habituellement dans l'industrie des accumulateurs, la récupération des vieux métaux, les tuyauteries familiale, mais aussi par suite d'une consommation prolongée d'aliments contaminés.

Les effets de l'intoxication au plomb chez l'homme sont les mêmes quel que soit la porte d'entrée dans l'organisme.

Les risques d'intoxication saturnique sont plus élevés chez les jeunes enfants, plus particulièrement les enfants de 1 à 3 ans que chez l'adulte et cela pour plusieurs raisons:

- L'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante chez l'enfant que chez l'adulte;
- Le système nerveux de l'enfant est particulièrement sensible à l'action toxique du plomb; [14]

Trois ordres de symptômes peuvent être regroupés.

I.3.1.5.2.1. Syndrome abdominal

Il commence souvent par des vagues de symptômes comme l'anorexie, les céphalées ou la constipation ou encore la persistance d'un goût métallique dans la bouche qui attire l'attention sur le liseré gingival.

Les douleurs abdominales connues sous le nom de "coliques au plomb" en sont les expressions les plus caractéristiques. Il s'agit de douleurs paroxystiques violentes contrastantes classiquement avec absence de défense abdominale, encore que des interventions chirurgicales aient, parfois été légitimes par l'existence d'une contracture péritonéale.

I.3.1.5.2.2 Syndrome neuromusculaire

Il débute par une asthénie musculaire, la paralysie confirmée atteint de façon symétrique les extenseurs des poignets et des doigts. On rapporte aussi une hypotonie des poignets et des mains, parfois étendue jusqu'aux pieds. Parfois l'atteinte est unilatérale ou prédomine du côté le plus utilisé ou n'atteint que quelques groupes musculaires. Des manifestations rhumatismales, goutteuses ou non, sont inhabituelles.

Après cessation de l'exposition et traitement par des chélateurs, des paralysies résiduelles de l'extension de la main peuvent s'observer.

I.3.1.5.2.3. Encéphalopathie saturnine

Le plomb a des effets sur le système nerveux central.

L'atteinte du système nerveux central, est connue sous le nom d'encéphalopathie saturnine. C'est la manifestation la plus sérieuse de l'intoxication. Elle est rare chez l'adulte et est la conséquence d'une absorption intense et rapide du métal.

Les premiers symptômes d'une encéphalopathie peuvent se développer dans les premières semaines qui suivent l'exposition initiale au plomb, ce sont : irritabilité, instabilité extrêmes, ataxie, perte de l'appétit, diminution de l'attention. Elle se développe jusqu'à un syndrome confusionnel avec bouffées délirantes parfois même jusqu'à un coma convulsif.

La symptomatologie est souvent évocatrice d'une hypertension intracrânienne.

La mortalité serait de 20% et les survivants garderaient dans 20% des cas des séquelles neurologiques (polynévrites) et 40% des cas, des anomalies électroencéphalographiques. [15, 17]

En plus de ces trois ordres de symptômes on peut observer d'autres effets:

- Atteinte rénale

Elle est parfois révélatrice de saturnisme chez l'enfant ou chez le buveur d'alcool. L'insuffisance rénale, peu évolutive, compliquée de goutte et d'hypertension,

est due à une fibrose interstitielle; elle va limiter les possibilités d'élimination du complexe Plomb-EDTA.

- **Les effets au niveau du sang**

L'intoxication chronique induit une anémie, conséquence de la diminution de la durée de vie des globules rouges et de la baisse de la synthèse de l'hème par inhibition enzymatique.

En effet le plomb inhibe l'enzyme qui synthétise le porphobilinogène à partir de l'acide δaminolevulinique, par conséquent celui de l'hémoglobine.

I.3.1.6.Diagnostic

▪ **Le plomb sanguin (plombémie)**

La plombémie est variable selon les individus.

Un individu a couramment 50µg de plomb par gramme de créatinine dans le sang et les urines. [14]

L'OMS propose 1.93µmol/l (plombémie maximale tolérable).La valeur chez les individus non exposés est inférieure à 0.50µmol/l.

Les premiers effets de la toxicité du plomb commenceraient à 100µg/l de sang chez l'enfant et 150µg/l chez l'adulte.

▪ **Le plomb urinaire**

Un taux urinaire de plomb dépassant 200µg/l est suspect; en plus, une plomburie importante provoquée par un chélateur, témoigne du stockage osseux important de plomb.

▪ **Les dosages de coproporphyrines et de protoporphyrines liés au zinc, sont des tests diagnostiques sensibles. Un taux de coproporphyrines atteignant 500µg/l évoque le saturnisme. [15]**

Tableau VIII: corrélation entre les concentrations sanguines du plomb et leurs effets toxiques.

Concentration sanguine du plomb (µmol/l)	Effets toxiques
< 0.48	Plombémie d'une personne non exposée
0.97à2.90	Augmentation de la concentration des protoporphyrines urinaires
>1.93	Augmentation de la concentration de coproporphyrines urinaire
2.41à2.90	Encéphalopathie chronique chez l'enfant
2.90à3.86	Neuropathie périphérique
>3.86	Encéphalopathie chronique chez l'adulte
3.38à4.80	Néphropathie
3.86à4.80	Anémie
3.86à 11.5	Encéphalopathie aiguë

I.3.1.7. Traitements

I.3.1.7.1. Mesures prophylactiques

Les principales mesures sont les suivantes. Ces mesures concernent particulièrement les personnes exposées.

- L'interdiction de fumer et manger dans les ateliers
- Lavage régulier à l'eau pour éviter l'accumulation de poussière de plomb.
- Port d'appareil de protection respiratoire
- Eviter d'amener les vêtements de travail à la maison
- Détermination régulière de la concentration de plomb dans l'air
- Surveillance régulière de coproporphyrines urinaires, de la plombémie et ZPP

I.3. 1.7.2. Traitement curatif

Il consiste à employer des chélateurs pour former des complexes éliminables par les urines. L'éthylène diamine tétracétate calcique concourt à ce but.

L'administration D'EDTA calcique, par voie veineuse en cure de cinq jours, à la dose de 1g/j dans 500ml de sérum glucosé isotonique, espacé de cinq jours d'arrêt, entraîne la diminution de la plombémie et la stabilisation des lésions.

Par voie orale, à la dose de 4g/j pendant cinq à dix jours. Per os, l'acide dimercaptosuccinique semble plus actif que l'EDTA.

L'EDTA est néphrotoxique et peut accroître l'intensité de l'encéphalopathie saturnine pendant les premiers jours de traitement. Dans ce cas la dialyse péritonéale permet une élimination importante et rapide du plomb.

Le traitement symptomatique consiste à l'administration d'antispasmodique; de barbituriques et d'anti-hypertenseurs. Une rééducation motrice prolongée pour stabiliser les polynévrites

Il faut noter que le vrai traitement reste le traitement préventif.

Le plomb et ses composés sont inscrits sur la liste des maladies professionnelles sous le N° 82 (tableau 1). [17]

I.3.1.8. Les populations cibles

- Personnes souffrant d'une dysfonction neurologique
- Personnes atteintes de maladies rénales
- Personnes ayant certaines maladies génétiques telles; la thalassémie, la déficience en glucose-6 phosphate déshydrogénase, les porphyries, une activité excessive de la ALA synthétase
- Les enfants

- Les femmes enceintes ou allaitantes
- Les personnes âgées
- Les fumeurs
- Les alcooliques

I.3.2. Toxicologie du cadmium [19]

Le cadmium et ses composés présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi le chlorure plus soluble apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble.

I.3.2.1 Les voies d'absorption

I.3.2.1.1 la voie respiratoire

Une exposition de courte durée à des fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium, est irritante pour les cellules des systèmes respiratoires et gastro-intestinaux. Cette voie est la plus importante. Les sels de cadmium sont présents dans l'air sous forme de très fines particules solides (fumés ou poussières). Lors d'exposition professionnelle ces particules peuvent être inhalé et se déposer dans les alvéoles pulmonaires. L'inhalation de fumés ou de particules respirables (de diamètre inférieur à $5\mu\text{m}$), à des concentrations supérieures à $200\text{g}/\text{m}^3$ et de façon prolongée peut provoquer un trouble pulmonaire grave.

I.3.2.1.2 la voie digestive

L'absorption par voie digestive du cadmium est faible par rapport à la voie pulmonaire. L'absorption de faible quantité de cadmium est suivie de troubles gastro-intestinaux, qui peuvent se compliquer.

I.3.2.1.3. La voie cutanée.

Contrairement au plomb, le cadmium n'est pas absorbé par cette voie.

I.3.2.2 Sources d'intoxication

En plus de l'intoxication professionnelle, le cadmium est aussi présent dans :

- Les aliments: l'essentiel de cadmium ingéré provient des végétaux à feuillage vert (salade, choux, épinards) et dans une moindre mesure les céréales.

- La fumée de cigarette (source principale de contamination des populations en général)
- L'air atmosphérique urbain (le niveau peut être près des centres de production)

I.3.2.3. Accumulation

L'accumulation du cadmium s'effectue principalement dans les reins, qui sont considérés comme les principaux organes cibles, contenant en eux seuls le tiers de la charge corporelle [2, 14]

I.3.2.4. Elimination

Le cadmium possède une rémanence biologique. Sa demi-vie est supérieure à 30ans chez l'homme. La voie urinaire constitue la principale voie d'élimination. L'excrétion urinaire de ce métal représente 0.005% de la charge corporelle. [2, 14]

I.3.2.5. Symptomatologie [19]

I.3.2.5.1. Intoxication aiguë

La plupart des intoxications a été provoquée par l'inhalation de fumés ou de poussières à des concentrations insuffisantes pour provoquer des symptômes d'irritations avertisseurs pouvant permettre aux travailleurs de quitter les lieux. Les concentrations fatales varient de 40 à 50 mg/m³ pendant 1h ou 9 mg/m³ pendant 5h.

L'inhalation de fumés de cadmium peut entraîner une irritation respiratoire avec douleurs thoraciques, dyspnée, parfois même œdème aigu du poumon, broncho-alvéolite hémorragique. L'ingestion entraîne des troubles digestifs (nausées, vomissements, diarrhées etc....) et une gastro-entérite aiguë.

Dans les intoxications sévères, on a observé des protéinuries et même des anuries avec possibilité de nécrose corticales bilatérales irréversible. Des hépatites modérées et des atteintes de la moelle osseuse ont été signalées.

I.3.2.5.2. L'intoxication chronique.

L'exposition prolongée au cadmium entraîne de nombreuses anomalies. Lorsque la concentration du cadmium dans les reins dépasse une valeur critique, un trouble fonctionnel irréversible de la réabsorption des protéines de bas poids moléculaires (β_2 micro globuline, rétinol binding protein etc....), du calcium, du glucose et des acides aminés apparaît, pouvant évoluer graduellement vers

l'insuffisance rénale: c'est le syndrome de Fanconi (protéinurie, glycosurie, amino-acidurie).

Même si absorption du cadmium est faible, l'exposition chronique à des niveaux élevés de cadmium dans la nourriture peut causer des désordres osseux. Les épisodes d'intoxications survenues au Japon dans les années 1950 au sein de populations rurales consommant du riz fortement contaminé ont, montré l'existence d'une pathologie osseuse très spectaculaire: c'est la maladie d' "Itai-Itai". Elle se caractérise par des douleurs au dos et dans les articulations, incluant l'ostéoporose et l'ostéomalacie (rachitisme de l'adulte) des fractures osseuses. [19]

I.3.2.6 Diagnostic

Le diagnostic de l'intoxication repose sur:

- L'histoire des cas
- La recherche d'une protéinurie, pour dépister une atteinte rénale débutante, comme
 - La β_2 micro globuline
 - La protéine porteuse du rétinol (R.B.P)
 - L'albumine
 - L' α_1 globuline.
- La recherche du cadmium sanguin et urinaire.

I.3.2.7. Relation dose/effets [19]

Les concentrations de cadmium urinaire (CdU) et sanguin (CdB) pour une population non exposée professionnellement, sont inférieures à $2\mu\text{g/g}$ de créatinine et $2\mu\text{g/l}$, respectivement.

Des valeurs comprises entre 2 et $5\mu\text{g/g}$ de créatinine pour CdU et 2 et $5\mu\text{g/l}$ pour CdB, sont les signes d'une super exposition ou d'une surcharge corporelle sans danger pour la fonction rénale ni pour les autres organes cibles (poumon, os). Des valeurs comprises entre 5 et $10\mu\text{g/g}$ de créatinine pour CdU et 5 et $10\mu\text{g/l}$ pour CdB correspondent à un signal d'intoxication tant au niveau de la prévention primaire que secondaire.

Au delà de $10\mu\text{g/g}$ créatinine pour CdU et $10\mu\text{g/l}$ pour CdB, le retrait de l'exposition s'impose. A ce niveau il y a un risque de lésions rénales débutantes.

I.3.2.8. Cancérogénicité.

Des résultats positifs ont été obtenus chez certains animaux (le rat, mais pas la souris et le hamster). Des enquêtes épidémiologiques ne confirment pas les observations qui ont été faites antérieurement, montrant un excès de cancer de la prostate chez les travailleurs exposés aux composés du cadmium.

En conséquence, les experts estiment maintenant que le cadmium ne doit pas être considéré comme agent cancérigène pour la prostate [12]

L'exposition professionnelle au cadmium peut être considérée comme responsable d'une augmentation significative du cancer du poumon.

Le CITRC a déterminé qu'il y a suffisamment de preuve chez l'homme quant à la cancérigénicité du cadmium et de ses composés.

I.3.2.9. Traitement

I.3.2.9.1. Mesures prophylactiques

Les principales mesures sont les suivantes. Ces mesures concernent particulièrement les personnes exposées.

- L'interdiction de fumer et manger dans les ateliers
- Lavage régulier à l'eau pour éviter l'accumulation de poussière de cadmium.
- Port d'appareil de protection respiratoire
- Éviter d'amener les vêtements de travail à la maison

Détermination régulière de la concentration de cadmium dans l'air.

I.3.2.9.2. Traitement Curatif

L'EDTA calcique disodique peut être utilisé, mais la prudence doit être observée lorsqu'il y a une atteinte rénale.

En cas d'intoxication chronique aucun agent chélateur ne peut être utilisé.

Le cadmium est inscrit sur la liste des maladies professionnelles sous le N° 48. [17]

I.3.3. Toxicologie du cuivre [20]

Le cuivre est un élément essentiel chez l'homme et l'animal, impliqué dans de nombreuses voies métaboliques.

Le cuivre et les composés cupriques, notamment les sels solubles peuvent avoir une action toxique pour l'homme

I.3.3.1. Les voies d'absorption

Le cuivre pénètre dans l'organisme par toutes les voies, mais l'importance de cette pénétration varie selon les différentes voies. La voie orale et la voie pulmonaire sont les principales voies d'absorption du cuivre.

I.3.3.1.1. La voie orale

L'absorption du cuivre s'effectue de manière prépondérante par la voie orale et l'absorption gastro-intestinale.

L'absorption digestive a lieu principalement au niveau de l'estomac et du jéjunum. Au niveau intestinal, le mécanisme de transport actif est mal connu. Le taux d'absorption par voie orale est très variable, de 15 à 97% et dépend de plusieurs facteurs, tels que: la forme chimique du cuivre, la nature de l'aliment, l'interaction avec d'autres métaux.

Elle est inversement proportionnelle à la quantité de cuivre présente dans l'estomac (Strickland et al ...1972.)

Le cuivre est initialement fixé dans le sérum à l'albumine, et à la transcupéine puis à la ceruloplasmine qui fixe 75% du cuivre circulant.

I.3.3.1.2. La voie pulmonaire.

L'absorption pulmonaire du cuivre sous forme de poussière ou de fumés est possible, mais le taux d'absorption par cette voie chez l'homme n'est pas déterminé.

Une exposition chronique à des vapeurs de "bouillie bordelaise" chez les salariés, induit une augmentation de l'absorption et de l'accumulation de cuivre dans l'organisme.

I.3.3.2. Distribution.

Qu'il soit ingéré ou inhalé, le cuivre présente une large distribution dans l'organisme via le sang, associé à des protéines dont la céruloplasmine (80- 90%) ; l'albumine et divers acides aminés. Les plus fortes concentrations tissulaires en cuivre sont mesurées au niveau du foie, des muscles et de la moelle osseuse. Le cuivre a été localisé aussi dans le cerveau, le rein et la rate.

Le foie est le principal organe cible avec des taux physiologiques chez l'adulte de 18 à 45mg de cuivre par gramme de matière sèche.

La demi-vie du cuivre dans le sang est de 13 à 33 jours après injection de 0.29mg ⁵⁷Cu.

L'intervalle des valeurs physiologiques du cuivre dans le sérum est de 800 à 1200 µg/l. Ces valeurs sont plus élevées de 10% chez la femme. [17]

I.3.3.3 Elimination

La principale voie d'élimination est la bile (80% du cuivre hépatique) d'où une élimination majoritaire (72 %) par voie fécale (Bush et al). L'excrétion urinaire est très faible (0.5 à3%) soit environ 30 à 60µg par jour chez l'homme adulte.

I.3.3.4.Symptomatologie

I.3.3.4.1. Intoxication aiguë

Le cuivre est un oligo-élément qui est associé à des nombreuses enzymes, telles la cytochrome oxydase, la superoxydase dismutase, la dopamine β hydrolase etc....

Le cuivre et ses composés peuvent être toxiques par ingestion, inhalation, par voie cutanée ou oculaire.

Les principales formes toxiques chez l'homme et l'animal sont les formes solubles du cuivre c'est à dire les sels de cuivre II (acétate, carbonates, chlorure, nitrate, oxyde, oxychlorure et sulfate). Les sels de cuivre sont des agents particulièrement irritants. Par inhalation chez des salariés exposés à des poussières ou des fumés de cuivre, des syndromes de " fièvre des fumés des métaux " (fièvre, céphalées, sécheresse buccale, sueurs froides et des douleurs musculaires) ont été observés notamment pour des concentrations de 0.075 à 0.12mg de cuivre par m³.

Les cas d'intoxication aiguë par voie orale sont rares et généralement dus à des contaminations de boissons ou à des ingestions accidentelles ou volontaires (suicides) de grandes quantités de cuivre II et notamment de sulfate de cuivre (Chuttani et al, 1965).

Les effets toxiques observés sont des vomissements; une léthargie ; une anémie profonde liée à une hémolyse intravasculaire, une rhabdomyolyse. Surviennent secondairement une cytolyse hépatique par nécrose centrolobulaire et une insuffisance rénale aiguë possible par simple nécrose tubulaire aiguë (Tekada et al ...2000).Le syndrome dysentérique par toxicité directe sur la muqueuse digestive est responsable parfois d'hémorragie digestive. Les pertes hydro-électrolytiques peuvent s'accompagner d'une insuffisance rénale. [20]

I.3.3.4.2. Intoxication chronique

L'administration d'une petite quantité de cuivre sous forme d'acétate de cuivre à raison de 0.04mg/ kg d'animal par jour peut entraîner une excitation des fonctions hépatiques. [8]

Il a été décrit un syndrome pulmonaire " vineyard sprayers lung", par l'utilisation de << bouillie bordelaise >>, par des ouvriers viticulteurs portugais. Il s'agit de d'une pneumopathie interstitielle avec des granulomes histiocytaires des nodules fibrhyalins contenant un matériel riche en cuivre. Il a été observé aussi des lésions hépatiques : fibrose, cirrhose micro nodulaire, angiosarcome.

On observe une insuffisance circulatoire hypovolémique, de plus une hémolyse survient; ces deux facteurs concourent à l'installation d'une tubulopathie aiguë anurique.

Une atteinte cytolytique s'ajoute à l'ictère hémolytique. La coloration bleue vert des vomissements et des selles peut aider au diagnostic qui sera confirmé par le dosage du cuivre sérique et l'élévation de la ceruloplasmine (dont le taux normal est de 40mg/100ml) [17].

I.3.3.5.Traitement.

Il consiste de préférence en un lavage de l'estomac avec une solution de ferrocyanure de potassium (0.50g/l).

Outre la rééquilibration hydroélectrolytique et l'exsanguino-transfusion, il faut donner un chélateur. La penicillamine (4g par jour) ou le calcitetracemate disodique peuvent être utilisés. L'emploi d'un chélateur n'est pas conseillé s'il existe une insuffisance rénale, devant laquelle la rapidité du catabolisme de l'azote justifie l'hémodialyse. [17]

I.4 RAPPELS SUR LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

I.4.1 INTRODUCTION : (26)

Trois méthodes spectrométriques importantes permettent l'identification des éléments présents dans un échantillon de matière et la détermination de leurs concentrations: la spectrométrie optique, la spectrométrie de masse et la spectrométrie des rayons X. En spectrométrie optique, les éléments présents dans l'échantillon sont transformés en atomes ou en ions élémentaires gazeux par un processus appelé atomisation.

On mesure alors, dans l'ultraviolet et le visible, l'absorption, l'émission ou la fluorescence des espèces atomiques présents dans la vapeur. Pour réaliser ce travail nous avons utilisé la spectrométrie d'absorption atomique (SAA).

I.4.2. Principe :

L'absorption atomique est une méthode utilisée pour l'analyse quantitative d'un grand nombre d'éléments chimiques. Elle est inscrite à la Pharmacopée Européenne 4^{ème} édition. Un rayonnement monochromatique, émis par une lampe et correspondant à la raie de résonance de l'élément à doser est envoyé sur une population d'atomes du même élément à l'état de vapeur. La mesure de l'affaiblissement, de l'intensité lumineuse est, dans des conditions déterminées, fonction de la concentration de l'élément à doser.

Les mesures quantitatives sont basées sur l'existence d'une loi qui se ramène formellement à celle de Beer-Lambert.

Elle relie, les intensités incidente I_0 et transmise I . En effet, l'intensité transmise à la sortie de l'atomiseur suit une loi exponentielle du type;

$$I = I_0 \exp. (-k_1 N_0)$$

Si N est le nombre total d'atomes présents dans la flamme

$$N = N_0 + N_e + N_{ion}$$

N_0 = nombre d'atomes restés à l'état fondamental,

N_e = nombre d'atomes à l'état excité,

N_{ion} = nombre d'atomes ionisés,

N_0 représente une fraction α de N :

α dépend de la température de la flamme. Par ailleurs, les N atomes présents dans la flamme ne représentent qu'une fraction β des N_T atomes nébulisés.

β dépend des conditions de nébulisations en particulier de la taille des gouttes formées.[25]

En fin le nombre d'atomes N_T introduit dans le système de nébulisation par unité de temps est la fraction γ de la concentration de la solution à étudier avec γ dépendant du système d'aspiration.

Il en résulte que:

$N_0 = \alpha\beta\gamma C$ où $I = I_0 \exp. (-K_1 \alpha\beta\gamma C)$ c'est-à-dire si les conditions expérimentales sont constantes.

$$I = I_0 \exp. (-K' C) \text{ ou encore } A = \log I_0/I = K' C$$

NB : les réalisations précédentes se simplifient en l'absence de nébuliseur (absorption atomique au four) car alors $N_0 = \alpha C$

I.4.3. Appareillage [26]

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse ❶, d'un brûleur et un nébuliseur ❷, d'un monochromateur ❸ et d'un détecteur ❹ relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition

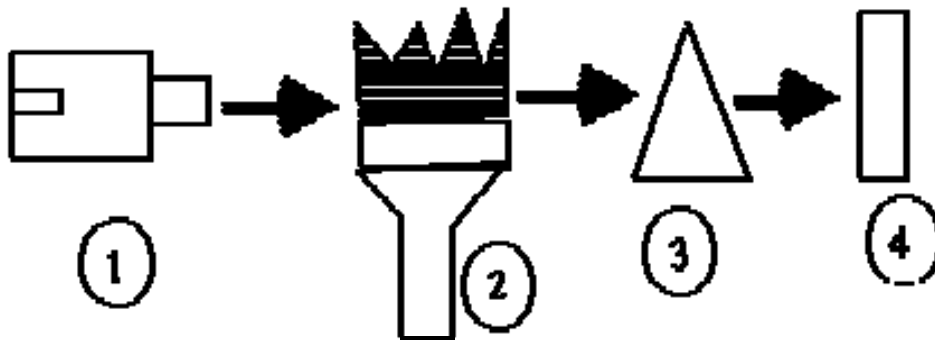


Schéma 1: Spectrophotomètre à absorption atomique (flamme)

I.4.3.1. Système de nébulisation

Ils transforment l'échantillon en un nébulisat fin et homogène (aérosol). Il existe deux types de nébuliseurs.

- Les nébuliseurs pneumatiques:

La production du brouillard est provoquée par arrachement des fines gouttelettes à la surface du liquide, par un courant gazeux (généralement le comburant) animé d'une grande vitesse, qui, selon les instruments, peut être perpendiculaire ou parallèle et concentrique au tube capillaire apportant la solution.

- Les nébuliseurs ultrasoniques:

La production du brouillard est provoquée par des vibrations ultrasoniques à la surface du liquide en contact avec un des gaz constitutifs de la flamme.

De tels nébuliseurs produisent des aérosols plus denses et plus homogènes que les nébuliseurs pneumatiques.

I.4.3.2. La source émettant les raies caractéristiques. [25]

I.4.3.2.1. Lampes à cathode creuse

La lampe à cathode creuse constitue la source la plus utilisée en spectroscopie absorption atomique. Ce dispositif permet de faire émettre les raies par l'élément que l'on veut doser. Les lampes à cathode creuse sont des enceintes remplies par un gaz rare (Néon, argon) à faible pression contenant un cylindre creux en élément à doser. Ce cylindre constitue la cathode et l'anode étant un fil de tungstène.

Une différence de potentielle entre les deux électrodes provoque l'ionisation du gaz rare dont les ions vont frappés la cathode. Ceux-ci arrachent alors les atomes de la cathode, qui en restant confinés dans le cylindre sont excités par les ions Ne^+ par échange d'énergie. En revenant à l'état fondamental, ils émettent leur raie spécifique.

I.4.3.2.2. Autres types de lampe

En plus des lampes à cathode creuse, d'autres types de lampes sont utilisés en spectroscopie atomique. On peut citer les lampes à décharges sans électrodes EDL et les lampes à excitation haute fréquence (sans électrode).

I.4.3.3. Atomisation de l'élément

I.4.3.3.1. La flamme

Elle est utilisée en spectroscopie d'absorption atomique avec flamme SAAF, généralement pour l'analyse de échantillon en solution. L'énergie atomique doit être suffisante pour atomiser les éléments sans toute fois les exciter ou les ioniser.

La flamme est alimentée par une source de carburant (gaz sous pression en bouteille) dont le débit est réglé par un détendeur, une source de comburant (oxygène ou protoxyde d'azote en bouteille, ou l'air comprimé à l'aide d'un compresseur), un brûleur (où les gaz se mélangent et sont enflammés)

Le tableau suivant énumère les combustibles et les comburants employés couramment en SAAF et le domaine de température pour chacun des mélanges.

Tableau IX: combustibles et les comburants employés en SAAF

Combustible	Comburant	Température/°C
Gaz naturel	Air	1700-1900
Gaz naturel	Oxygène	2700-2800
Hydrogène	Air	2000-2100
Hydrogène	Oxygène	2550-2700
Acétylène	Air	2100-2400
Acétylène	Oxygène	3050-3150
Acétylène	Oxyde nitreux	2600-2800

I.4.3.3.2. Le Four:

Il est utilisé en absorption atomique électrothermique (ETAAS). Il a permis de reculer la limite de détection jusqu'à la partie pour billion (ppb) ou $\mu\text{g/l}$.

Il se présente sous la forme d'un tube de graphite où l'échantillon est injecté à l'aide d'une seringue percée longitudinalement d'une cavité très fine traversée par un rayon lumineux. La vapeur atomique est obtenue par effet joule à une température comprise entre 800 et 3000°C. C'est la seule technique spectrale où l'échantillon est intégralement introduit dans la source de l'énergie.

I.4.3.4. Les monochromateurs

Le monochromateur, placé entre l'atomiseur et le détecteur sert à éliminer toutes les raies lumineuses dont les longueurs d'ondes ne correspondent pas à celle de l'élément. On utilise les monochromateurs à prisme et les monochromateurs à réseau.

I.4.3.5. Le Détecteur

Le détecteur de rayonnement transforme l'énergie lumineuse en un signal utilisable (en général électrique)

Il est couplé à un dispositif de traitement du signal, complété par un système permettant l'affichage du résultat sur un écran, un oscillographe ou un enregistreur.

I.4.4. Les perturbations: [26]

Un certain nombre de phénomènes peuvent entacher des erreurs sur les résultats obtenus, on leur a donné le nom général de perturbations (ou interférences ou interactions).

Les perturbations proviennent de plusieurs origines, on peut les classer en perturbations spectrales, physiques et chimiques.

Ces perturbations sont corrigées par l'utilisation de lampe à deutérium, ou par l'application de l'effet Zeeman (interférences spectrales) ou par l'utilisation de tampons spectrométriques, tels que les agents complexant (l'acide éthylène diamine tétracétique et ses sels) ou les agents précipitants comme le lanthane (interférences chimiques).

I.4.5. Applications. [25]

Le tableau suivant donne pour les éléments les plus courants, les longueurs d'onde des raies exploités en analyse.

Tableau X: Longueurs d'onde des raies usuelles des principaux éléments

Elément	Longueur d'onde d'absorption (nm)
Calcium	422.67
Cadmium	228.80
Chrome	357.90
Cobalt	353.00
Cuivre	324.70
Fer	371.99
Magnésium	285.21
Mercure	253.70
Nickel	352.00
Platine	265.90
Plomb	283.30
Sodium	285.29
Zinc	213.80

Parmi toutes les techniques de spectroscopie atomique, l'absorption atomique est la plus utilisée à cause de sa simplicité.

Citons quelques exemples dans les domaines suivants.

- ❖ Pharmaceutique (méthode inscrite à la pharmacopée française depuis 1975)
 - dosage du cobalt dans la vitamine B₁₂,
 - dosage du Mercure dans les antiseptiques organo-mercuriels
 - dosage de l'aluminium et du magnésium dans les pansements gastriques.
 - recherche de l'aluminium dans les eaux pour hémodialyse
 - recherche du Cadmium, du chrome, du plomb, du zinc, du mercure et du nickel dans les fumarate ferreux.
- ❖ De la bromatologie
 - dosage des oligoéléments et des résidus toxique dans les aliments,
 - analyse de la composition des boissons (lait, jus de fruit, eaux etc..),
- En hydrologie
 - Analyse rapide des eaux potables, eaux usées ou des eaux des rivières et des lacs,
- De l'environnement: recherche de métaux lourds dans les sols ou dans l'air
- De la biochimie
 - Analyse plasmatique et/ou urinaire du fer, du calcium, du plomb du magnésium du cuivre etc..

I.4.6. Intérêt [25]

L'absorption trouve son intérêt dans sa spécificité puisqu'il existe très peu d'exemples de raies de fréquences exactement identiques, émises par deux éléments différents. Cette qualité évite d'avoir à réaliser une séparation préalable de l'élément à doser. Seul le magnésium et le sodium présentent la même raie de résonance à 285nm. Mais aussi sa sensibilité relativement élevée et sa limite de détection permettent d'atteindre selon le mode de vaporisation des concentrations de l'ordre du ppm voire du ppb.

I.5 VALIDATION ANALYTIQUE

Une procédure de validation doit se concevoir comme une série d'études expérimentales qui permettront de calculer des critères de validation qui apporteront les preuves que la méthode est, d'une part en conformité avec son domaine d'application, et d'autre part, qu'elle a atteint les performances analytiques requises. Ce domaine correspond à un choix fait par l'analyste des différents analytes, types de matrice, gammes de concentrations, niveaux d'incertitude acceptables pour lesquels on est en droit d'appliquer la méthode.

Une procédure analytique validée est une procédure dont l'exactitude et la variabilité ont été démontrées et documentées, que son biais statistique est connu et que sa spécificité, sa fidélité, et sa sensibilité sont établies, et notamment que ses interférences ont été identifiées.

Il existe deux types de validation: la validation intra-laboratoire et la validation inter laboratoire. Le choix d'un critère est fonction du type de validation.[23]

I.5.1 CRITERES DE VALIDATION

I.5.1.1 La fidélité [6]

Elle exprime l'étroitesse de l'accord (degré de dispersion) entre une série de mesures provenant de multiples prises d'essai d'un même échantillon homogène dans des conditions précises. Dans la pratique l'évaluation de la fidélité se fait par la répétabilité et la reproductibilité.

I.5.1.1.1 Répétabilité [24]

Mesure de la fidélité, lorsque les mesures sont faites par un même opérateur, sur un même instrument, avec une méthode unique et dans un délai court. (au regard de la durée d'une mesure). Elle s'exprime par l'ecartype calculé à partir d'une série de mesures indépendantes obtenues par un seul opérateur dans un court intervalle de temps.

I.5.1.1.2 Reproductibilité [24]

Mesure de la fidélité, lorsque n'importe quelle condition change: plusieurs opérateurs et/ou instruments, méthodes d'analyse délai d'exécution.

I.5.1.2 Justesse (exactitude)

Etroitesse de l'accord entre une mesure ou la moyenne de mesures, et la valeur conventionnelle vraie de l'échantillon. La valeur conventionnelle vraie de l'échantillon est fournie par consensus à partir des valeurs de mesures répétées. [24]

I.5.1.3 La sensibilité

Rapport de la variation de la réponse instrumentale à la variation de la concentration pour différentes solutions étalons ou par des ajouts de l'analyte dans une matrice. [24]

I.5.1.4 Linéarité

Capacité à fournir des réponses proportionnelles à la concentration de l'analyte à doser [24]

I.5.1.5. Limite de détection

La plus petite concentration de l'analyte pouvant être détectée, mais non quantifiée, avec un risque d'erreur connue

I.5.1.6. Limite de quantification

Plus petite concentration de l'analyte pouvant être quantifiée avec un risque d'erreur connue.

I.5.1.7. Spécificité

Une méthode est spécifique lorsqu'elle permet de mesurer avec la garantie que le signal instrumental ne provient que l'analyte.

I.5.1.8. Sélectivité

Une méthode est dite sélective, lorsque, appliqué à n constituants, elle peut se décomposer en n méthodes indépendantes, susceptibles d'évaluer chacun des n constituants.

I.5.1.9. Robustesse.

Importance des effets observés lorsqu'on fait subir de légères variations contrôlées aux conditions opératoires.

Au terme de ces différents paramètres et dans le cadre de la validation de notre procédure, nous avons retenus de par nos moyens limités, les critères ci dessous:

- **Linéarité**
- **Répétabilité**
- **Reproductibilité**
- **Sensibilité**
- **Spécificité**
- **Seuil de détection**

I.6 Les normes de conformité : Les normes pour le sel de qualité alimentaires sont données par le codex alimentarius.

II METHODOLOGIE

II-1 Méthodologie générale de l'analyse

II.1.1 Type et lieu d'étude

Notre étude a porté sur trois métaux lourds à savoir: Le cadmium, le cuivre et le plomb.

Elle s'est effectuée au laboratoire chimie analytique de la direction nationale de la géologie et des mines(DNGM) et au laboratoire national de la santé.

Le laboratoire national de la santé (L N S), établissement public à caractère scientifique et technologique, a pour mission de contrôler la qualité des médicaments, des boissons, des aliments ou toutes autres substances importées ou produites en République du Mali et destinées à des fins thérapeutiques; diététiques; ou alimentaires en vue de la sauvegarde de la santé des populations humaines et animales.

A ce titre il est chargé de:

- Donner son avis technique pour l'autorisation ou l'interdiction de l'usage de tout produit, médicament, aliment, ou boisson à usage thérapeutique, diététique ou alimentaire.
- Prélever et analyser des échantillons dans toute unité de production, d'importation, de distribution, de conservation de médicaments, eaux boissons diverses, aliments et toutes autres substances introduites dans l'organisme humain et animal dans le but thérapeutique, nutritionnel ou autre et concourant à l'amélioration ou à la détérioration de l'état de santé de l'homme et de l'animal.
- Participer à la formation universitaire et post universitaire
- Entreprendre des activités de recherches scientifiques et technologiques
- Contribuer à l'élaboration des normes et veiller à leur application [6]

II.1.2 Echantillonnage.

Notre étude a porté sur 66 échantillons.

Les échantillons sont constitués de sel iodé et de sel gemme.

L'échantillonnage a été fait en fonction du programme d'activité du LNS. Les échantillons de sel iodé ont été prélevés dans les régions Kayes, Koulikoro, Sikasso, Ségou, Mopti, Gao et le district de Bamako. Les échantillons de sel gemme ont été prélevés chez des vendeurs de ce type sel dans le district de Bamako (Bagadadji et le marché de Médine).

II.1.3 Critères d'inclusion.

Etaient inclus dans notre étude, des cristaux de sel iodé et des morceaux de sel gemme.

II.1.4 Critères de non inclusion

N'était pas inclus dans cette étude, tout autre sel que le sel iodé et le sel gemme, vendu ou consommé sous autres formes que les formes citées ci dessus.

II.1.5. Traitement des donnés.

Les donnés ont été traitées à l'aide des logiciels SOLAAR 32, WORD et EXCEL.

II.1.6 Plan analytique

II.1.6.1. Méthodologie générale de la mise au point.

Notre étude s'est déroulée en trois étapes.

a) Première étape

Elle a été consacrée à la recherche bibliographique sur les solvants de chélation et d'extraction des trois métaux. Ces solvants sont communs pour tous les métaux choisis.

b) Deuxième étape.

Il s'agissait de définir pour les différents métaux, les différents paramètres de dosage notamment la longueur d'onde, l'absorbance, le temps de lecture et la gamme d'étalonnage.

c) troisième étape

Elle a consisté en la validation sur des substances de référence de chaque métal. Elle a été faite suivant certains critères de validation intra laboratoire des méthodes analytiques. Tenant compte de nos moyens ces critères ont porté sur la fiabilité, la linéarité, la justesse, la sensibilité, la spécificité, et la limite de détection. En plus de ces critères nous avons fait des études sur la stabilité et sur le rôle de tampon spectrométrique dans notre méthode. Il s'agissait pour la stabilité de faire des lectures sur les mêmes solutions à des moments différents lorsqu'ils sont conservés à la température ambiante du laboratoire et de voir l'impact sur les absorbances. En ce qui concerne le tampon spectrométrique, il s'agissait de comparer l'absorbance d'une solution de concentration connue sans tampon à celle de la solution lorsqu'on ajoute le tampon.

L'objectif de cette validation analytique est de s'assurer que la méthode donne des résultats suffisamment fiables. Il s'agissait pour nous de:

- déterminer la possibilité de présence d'interférence due à la matrice (effet matrice) particulièrement au chlorure de sodium, mais aussi à d'autres types d'interférence (chimique surtout)
- Vérifier la stabilité des solutions.
- Vérifier la répétabilité, la linéarité, la reproductibilité, la sensibilité de la méthode

Pour mener à bien notre étude nous avons utilisé des substances de référence de nature « très pure » que nous avons trouvé au laboratoire de chimie analytique de la DNGM. Les réactifs sont de qualité « pour analyse ».

La méthode ainsi validée a été utilisée pour analyser nos échantillons au total 66.

Observations.

Au cours des tests pour l'analyse en phase aqueuse après attaque par l'acide chlorhydrique et l'acide nitrique, nous avons constaté que le rendement de la nébulisation était faible. Cela s'expliquait par le fait que la solution était très riche en chlorure de sodium qui bouchait le capillaire d'aspiration de la solution, ce qui conduisait à une instabilité des absorbances par suite d'interférences dues à la matrice. Ainsi nous avons procédé à une extraction par des solvants appropriés (solution d'iodure de potassium et la méthylisobutylcétone) ce qui nous a permis d'éliminer le problème lié à la matrice constituée particulièrement par le NaCl. Pour le plomb après extraction nous nous sommes rendus compte qu'à la longueur d'onde de 217 nm, qu'il y a des fluctuations de l'absorbance et que la ligne de base était trop élevée. Par contre à 283.3 nm l'absorbance est stable et la ligne de base est faible, ainsi nous avons choisi tout au long de notre étude de travailler à cette longueur d'onde bien qu'elle soit moins sensible que la première.

II.1.6.2 Méthodologie de l'expérimentation.

II.1.6.2.1. La stabilité

La stabilité a été déterminée par la lecture de l'absorbance de nos extraits, immédiatement après extraction, 30 minutes ; 6 heures et 24 heures après.

II.1.6.2.2. La répétabilité

Cette mesure de la variation des résultats au sein du laboratoire, caractérise la précision obtenue lorsque la méthode est répétée par le même analyste, dans les mêmes conditions analytiques (réactifs, matériels, laboratoire, etc..) . Elle est réalisée sur des solutions contenant 1 ppm ou 2 ppm selon le métal.

II.1.6.2. 3. La reproductibilité

Elle a été faite par la comparaison des résultats obtenus pour nos différents analytes à des dates différentes.

II.1.6.2.4. La linéarité

Elle a été définie à travers la capacité de notre méthode de donner des résultats directement proportionnels à la concentration de l'analyte dans nos échantillons.

Elle définit le domaine dynamique de notre étude. Ce domaine s'étend de la concentration la plus faible pour laquelle des mesures quantitatives peuvent être menées à bien, jusqu'à la concentration au-dessus de laquelle la courbe cesse d'être linéaire. La limite inférieure est dix fois l'écart-type du blanc.

II.1.6.2.5. La sensibilité

C'est une mesure de la capacité de la méthode de discriminer de petites variations de concentrations.

La définition quantitative acceptée par IUPAC est la sensibilité de l'étalonnage qui est égale à la pente de la courbe d'étalonnage à la concentration étudiée.

II.1.6.2.6 Le seuil de détection

La limite de détection ou seuil de détection consiste à déterminer pour chaque élément la plus petite quantité pouvant être détectée avec précision.

III RESULTATS

III.1. Validation

Avant de commencer notre étude de validation sur les critères de validation choisis, nous avons fait une étude préliminaire sur l'effet matrice. Pour cela on a pesé 10g de chlorure de sodium pur auxquels nous avons ajouté les gammes d'étalons qui ont ensuite été extraits suivant les conditions du mode opératoire. La pente de l'équation de la droite et l'ordonnée à l'origine prise étant le signal du blanc, sont comparées à celles obtenues à partir d'une solution sans matrice.

La pente et l'ordonnée à l'origine ne sont pas significativement différentes.

Les résultats sont rapportés au tableau suivant.

Durant tout le reste de notre étude, l'étalonnage sera fait sur des étalons sans matrice.

Tableau :XI Etude de la matrice

		Avec matrice	Sans matrice
Cadmium	Pente	0.179	0.181
	Ordonnée à l'origine	0.005	0.003
Cuivre	Pente	0.0434	0.0454
	Ordonnée à l'origine	0.0012	0.0016
Plomb	Pente	0.0070	0.0076
	Ordonnée à l'origine	0.0007	0.0003

Pour la validation de la méthode nous avons travaillé uniquement sur les substances de référence.

Dans notre étude nous avons utilisé les termes suivants:

Moyenne arithmétique: généralement appelée simplement « moyenne », c'est le rapport de la somme des valeurs observées et le nombre des observations. Sa formule est la suivante:

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

x_i = mesures individuelles

n = nombre de mesures

L'ecart-type: c'est la racine carrée de la variance.

On le calcule à partir de la formule suivante:

$$S = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

Le coefficient de variation: c'est le coefficient sans dimension obtenu par le rapport de l'écart-type à la moyenne:

$$CV = \frac{s}{x}$$

On peut l'exprimer en valeur absolue ou en centième, en multipliant la valeur absolue par 100

Les erreurs enregistrées peuvent être aléatoires, ou systématiques. Les erreurs sont dites aléatoires si elles se répartissent suivant un hasard autour de la moyenne; si par contre les résultats suivent une tendance, l'erreur peut être systématique.

III.1.1 La fidélité

La fidélité traduit l'étroitesse entre une série de mesures et la moyenne des valeurs trouvées.

Elle fournit une indication sur les erreurs dûes au hasard. Deux mesures de fidélité appelées répétabilité et reproductibilité sont nécessaires pour la description de la variabilité d'une méthode d'analyse.

III.1.1.1 Répétabilité

Elle représente la qualité de l'accord entre des mesures répétées.

Elle s'exprime par l'écart-type calculé à partir d'une série de N mesures indépendantes obtenues par un seul opérateur dans un intervalle de temps.

L'étude de la répétabilité nous a permis de dresser les tableaux suivants pour chaque élément.

a) Cadmium

Pour le cadmium l'étude est réalisée sur une solution étalon de 1ppm.

Tableau XII : conditions analytiques pour cadmium

Longueur d'onde (nm)	228.8
Intensité de la lampe (mA)	8
Intensité de travail (%)	80
Type de flamme	Acétylène-air
Débit du gaz (L/mn)	0.9
Temps d'intégration(s)	2
Position du brûleur	Horizontale
Nombre de replicat	2

Une série de six étalons de 1 ppm de cadmium ont été préparée et analysée le même jour selon les conditions citées dans le tableau ci-dessus. Le tableau suivant nous donne les résultats.

NB: les réglages de l'appareil sont importants car d'eux va dépendre la qualité des résultats qui seront obtenus en analyse.

Tableau XIII : Etude de répétabilité du cadmium

	Absorbance
Mesure1	0,1899
Mesure2	0,1852
Mesure3	0,1941
Mesure4	0,1919
Mesure5	0,1953
Mesure6	0,1914
Mesure7	0,1946
Mesure8	0,1905
N	08
Moyenne	0.1916
S _r	0.0032
C V _r	1.69 %

- S_r = Ecart-type de répétabilité;
- CV_r = coefficient de variation de répétabilité;
- N = Nombre de mesure

b) Cuivre

Tableau XIV: Conditions analytiques pour le cuivre

Longueur d'onde (nm)	324.8
Intensité de la lampe (mA)	15
Intensité de travail (%)	80
Type de flamme	Acétylène-air
Débit du gaz (L/mn)	0.9
Temps d'intégration(s)	2
Position du brûleur	Horizontale
Nombre de replicat	2

Une série de six étalons de 2 ppm de cuivre ont été préparée et analysée le même jour selon les conditions citées dans le tableau ci-dessus. Le tableau suivant nous donne les résultats.

Tableau XV: Etude de répétabilité du cuivre

	Absorbance
Mesure1	0,9540
Mesure2	0,9945
Mesure3	0,9630
Mesure4	0,9350
Mesure5	0,9640
Mesure6	0,9460
N	06
Moyenne	0.0951
S _r	0.0011
CV _r	1.18 %

- S_r = Ecart-type de répétabilité;
- CV_r = coefficient de variation de répétabilité;
- N = Nombre de mesure;

c) Plomb

Tableau XVI: Conditions analytiques pour le plomb

Longueur d'onde (nm)	283.3
Intensité de la lampe (mA)	10
Intensité de travail (%)	80
Type de flamme	Acétylène-air
Débit du gaz (L/mn)	0.9
Temps d'intégration(s)	2
Position du brûleur	Horizontale
Nombre de replicat	1

Une série de six étalons de 2 ppm de plomb ont été préparées et analysées le même jour selon les conditions citées dans le tableau ci-dessus. Le tableau suivant nous donne les résultats.

Tableau XVII: Etude de répétabilité du plomb

	Abs
Mesure1	0,0154
Mesure2	0,0161
Mesure3	0,0165
Mesure4	0,0149
Mesure5	0,0159
Mesure6	0,0151
N	0.6
Moyenne	0.0156
S _r	0.0006
CV _r	3.95 %

- S_r = Ecart-type de répétabilité;
- CV_r = coefficient de variation de répétabilité;
- N = Nombre de mesure;

Pour l'ensemble des éléments, la précision exprimée par le coefficient de variation de répétabilité est inférieure à 4 %. L'écart-type de répétabilité est inférieure 0.005.

On peut dire que la méthode est répétable.

III.1.1.2. Reproductibilité

Le but de cette étude est de déterminer la précision de la méthode lorsqu'elle est appliquée à des dates différentes. Les tableaux suivants nous donnent les résultats pour chaque métal de notre étude.

a) Cadmium

L'étude est faite sur des solutions étalons de 0,5 ppm. Neuf solutions ont été analysées suivant les conditions citées précédemment, sur neuf jours.

Tableau XVIII: Etude de reproductibilité du cadmium

	Absorbance
Jour1	0,0942
Jour2	0,0933
Jour3	0,0930
Jour4	0,1004
Jour5	0,0930
Jour6	0,1044
Jour7	0,0923
Jour8	0,0967
Jour9	0,0927
N	09
Moyenne	0.0955
S_R	0.0042
CV_R	4.4 %

- S_R = Ecart-type de reproductibilité;
- CV_R = coefficient de variation de reproductibilité;
- N = Nombre de mesure

b) Cuivre

La reproductibilité est faite sur des solutions étalons de 2 ppm. Les conditions analytiques sont les mêmes que celles de la répétabilité.

Tableau XIX: Etude de reproductibilité du cuivre

	Absorbance
Jour1	0,0101
Jour2	0,0977
Jour3	0,0951
Jour4	0,0975
Jour5	0,0101
Jour6	0,0100
Jour7	0,0987
Jour8	0,0995
Jour9	0,1020
N	09
Moyenne	0.0991
S_R	0.0022
CV_R	2.2 %

- S_R = Ecart-type de reproductibilité;
- CV_R = coefficient de variation de reproductibilité;
- N = Nombre de mesure

c) Plomb

Des solutions de 2 ppm de plomb sont préparées et analysées à des dates différentes.

Le tableau suivant nous donne les résultats.

Tableau XX: Etude de reproductibilité du plomb

	Absorbance
Jour1	0,0181
Jour2	0,016
Jour3	0,0162
Jour4	0,0174
Jour5	0,0153
Jour6	0,0159
Jour7	0,0179
N	07
Moyenne	0.0166
S_R	0.0010
CV_R	6.5 %

- S_R = Ecart-type de répétabilité;
- CV_R = coefficient de variation de répétabilité;
- N = Nombre de mesure;

Pour l'ensemble des métaux lourds de notre étude, la précision expliquée par le coefficient de variation de reproductibilité est inférieure à 7 %. Ces résultats sont légèrement supérieurs à ceux Mr Traoré A.S sur l'étude sur la reproductibilité mais inférieurs à ceux obtenus par K. Titier; F.Lagrange; F. Péhourcq L.Edno-Micheik et M.Molimard qui apportent un coefficient de variation de 11 % pour le même type d'étude.

III.1.2 Linéarité

Le but de cette étude est de vérifier la relation entre la concentration et le signal (absorbance) pour des concentrations de 0 à 6 ppm pour le cadmium, 0 à 10 ppm pour le plomb et le cuivre.

On constate qu'à partir de 4 ppm, l'absorbance n'est plus proportionnelle à la concentration pour le cadmium. Par contre pour le plomb et le cuivre la loi de Beer-Lambert est respectée entre 0 et 10ppm. Les domaines de linéarité dans le cadre de notre étude sont donc de 0 à 4 ppm pour le cadmium et 0 à 10 ppm pour le cuivre et le plomb.

Pour l'ensemble des métaux le coefficient de corrélation de la droite de régression est supérieur à 0,99.

a) Cadmium

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus pour l'étude de la linéarité et l'établissement de la droite de régression linéaire du cadmium, représentée par la figure suivant.

Tableau XXI: Linéarité du cadmium

Concentration	Absorbance	Type de Calibration
Blanc	0,001	Linéarité passant par zéro
0,5	0,0930	Linéarité passant par zéro
1	0,1822	Linéarité passant par zéro
2	0,3601	Linéarité passant par zéro
4	0,7344	Linéarité passant par zéro
6	0,8166	Linéarité passant par zéro
8	0,9927	Linéarité passant par zéro

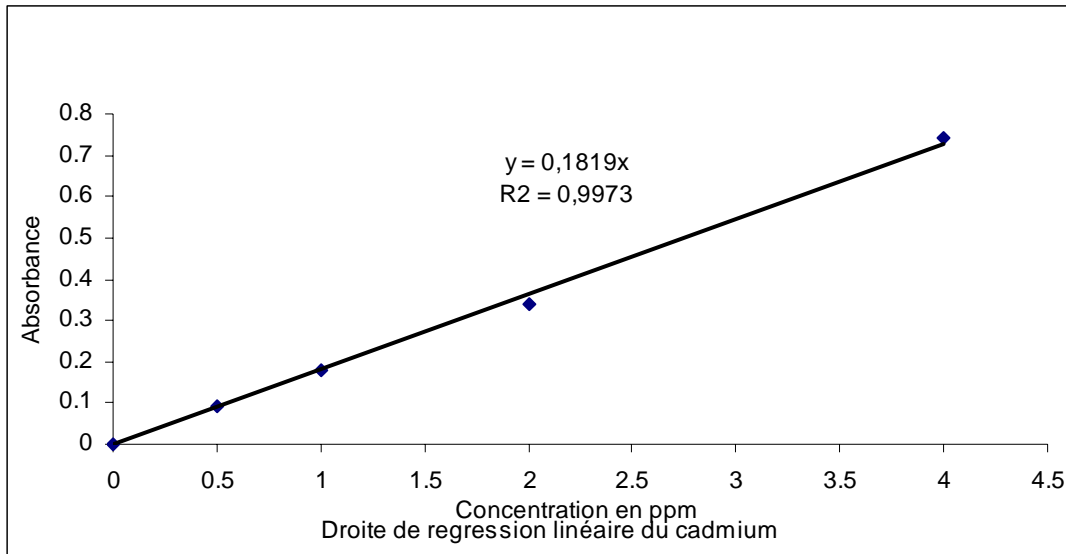


Figure 2: Droite de régression linéaire du cadmium

b) Cuivre

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus pour l'étude de la linéarité du cuivre. La représentation graphique de la droite de régression linéaire est désignée par la figure suivante.

Tableau XXII: Linéarité du cuivre

Concentration (ppm)	Absorbance	Type de Calibration
Blanc	0,0007	Linéarité passant par zéro
1	0,0515	Linéarité passant par zéro
2	0,1022	Linéarité passant par zéro
4	0,2004	Linéarité passant par zéro
6	0,2720	Linéarité passant par zéro
8	0,3723	Linéarité passant par zéro
10	0,4360	Linéarité passant par zéro

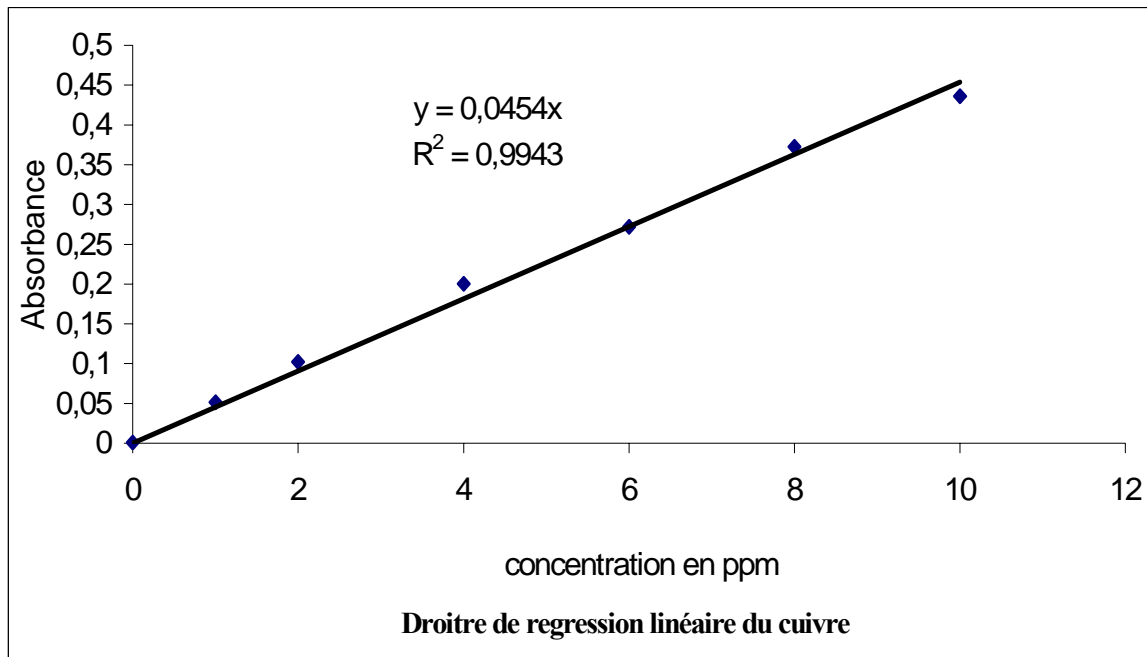


Figure 3: Droite de régression linéaire du cuivre

c) Plomb

Le tableau ci-dessous donne les résultats obtenus pour l'étude de la linéarité du plomb. La représentation graphique de la droite de régression linéaire est désignée par la figure suivante

Tableau XXIII: Linéarité du plomb

Concentration (ppm)	Absorbance	Type de Calibration
Blanc	0,0010	Linéarité passant par zéro
1	0,0082	Linéarité passant par zéro
2	0,0161	Linéarité passant par zéro
4	0,0317	Linéarité passant par zéro
6	0,0451	Linéarité passant par zéro
8	0,0617	Linéarité passant par zéro
10	0,0740	Linéarité passant par zéro

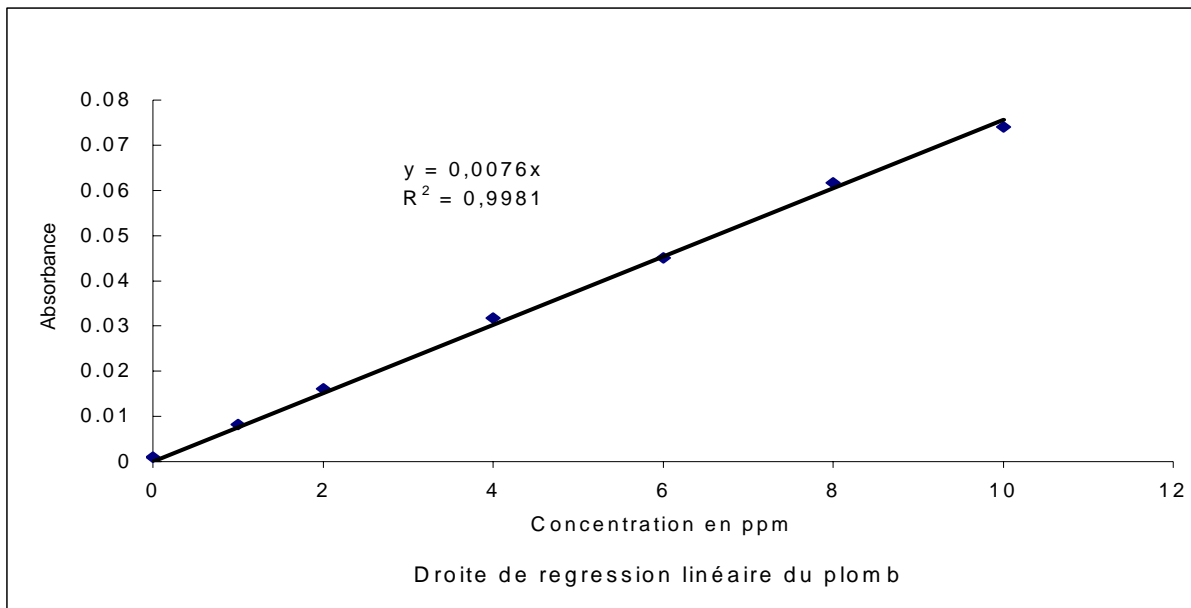


Figure 4: Droite de régression linéaire du plomb

III.1.3 La sensibilité

Elle est démontrée dans l'étude consacrée à la linéarité.

Elle est représentée par la pente de la droite de régression linéaire.

III.1.4 La limite de détection / limite de quantification

Le but est de déterminer la plus petite quantité de l'analyte pouvant être détectée avec précision.

Cette limite dépend du rapport de l'amplitude du signal analytique à celle des fluctuations statistiques du signal du blanc. Cela signifie qu'il n'est possible de détecter avec certitude le signal analytique que s'il est plus grand que les variations aléatoires du blanc d'un facteur k . Ainsi lorsque l'on s'approche de la limite de détection, le signal analytique et son écart-type tendent respectivement vers le signal du blanc et son écart-type.

Le plus petit signal analytique mesurable est égal à la somme du signal moyen du blanc S_{bl} et d'un multiple k de l'écart-type du blanc suivant la formule:

$$S_m = \overline{S_{bl}} + ks_{bl}$$

S_m = plus petit signal mesurable

$\overline{S_{bl}}$ = Signal moyen du blanc

s_{bl} = L'ecart-type du blanc

k est une constante. Long et Winefordner recommandent la valeur de $k = 3$

La limite de détection est donnée par la formule suivante.

$$C_m = \frac{s_m - \overline{s_{bl}}}{m}$$

C_m = limite de détection en ppm

m = la pente de l'équation de la droite (sensibilité)

Pour la détermination de la limite de détection nous avons fait 10 mesures sur le blanc de chaque élément. Le traitement statistique des données fourni S_m et C_m . Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux suivants.

a) Cadmium

Le tableau ci-dessous nous donne les résultats.

Tableau XXIV: Etude de la limite de détection du cadmium

Blanc	Signal
Mesure 1	0,0019
Mesure 2	0,0018
Mesure 3	0,0033
Mesure 4	0,0033
Mesure 5	0,0035
Mesure 6	0,0029
Mesure 7	0,0029
Mesure 8	0,0012
Mesure 9	0,0015
Mesure 10	0,0028
N	10
Moyenne	0.0025
Ecart-type	0.0008
S_m	0.0049
C_m	0.01

La limite de détection est de l'ordre de 0.01 ppm pour le cadmium

b) Le cuivre

Le tableau ci-dessous nous donne les résultats

Tableau XXV: Etude de la limite de détection du cuivre

Blanc	Signal
Mesure 1	0,0030
Mesure 2	0,0025
Mesure 3	0,0022
Mesure 4	0,0031
Mesure 5	0,0032
Mesure 6	0,0033
Mesure 7	0,0030

Mesure 8	0,0035
Mesure 9	0,0032
Mesure 10	0,0038
N	10
Moyenne	0.0031
Ecart-type	0.0004
S _m	0.0043
C _m	0.02

La limite de détection est de l'ordre de 0.02 ppm pour le Cuivre

c)Le plomb

Le tableau ci-dessous nous donne les résultats

Tableau XXVI: Etude de la limite de détection du plomb

Blanc	Signal
Mesure 1	-0,0001
Mesure 2	-0,0006
Mesure 3	0,0011
Mesure 4	0,0000
Mesure 5	0,0005
Mesure 6	-0,0001
Mesure 7	0,0002
Mesure 8	0,0002
Mesure 9	0,0001
Mesure 10	-0,0002
N	10
Moyenne	0.0001
Ecart-type	0.0004
S _m	0.0014
C _m	0.1

Pour le plomb la limite de détection est de l'ordre de 0.1 ppm.

III.1.5 La stabilité

Le but est de vérifier la stabilité des absorbances pour chaque élément dans le temps. Elle a été étudiée au cours de nos différents tests sur des solutions de 1 ppm pour le cuivre et plomb et 0,5 ppm pour le cadmium stockées à la température ambiante.

Les tableaux ci-dessous résument les résultats pour les différents éléments

a) Cadmium

Tableau XXVII Etude de la stabilité pour le cadmium

temps	Absorbance
t ₀	0,1035
t _{30mn}	0,1044
t _{6h}	0,1004
T _{24h}	0,0927

b) Cuivre

Tableau XXVIII: Etude de la stabilité pour le cuivre

temps	Absorbance
t ₀	0,0515
t _{30mn}	0,0506
t _{6h}	0,0520
T _{24h}	0,0456

c) Plomb

Tableau XXIX: Etude de la stabilité pour le plomb

temps	Absorbance
t ₀	0,0079
t _{30mn}	0,0086
t _{6h}	0,0083
T _{24h}	0,0064

Pour toutes nos solutions les absorbances varient peu au bout de 6 heures. 24 heures après l'extraction on note une diminution de l'absorption pour l'ensemble des éléments. Les solutions paraissent peu stables au cours du temps. Pour notre étude les analyses ont été faites le même jour que l'extraction.

III.1.6 Effet de l'acide ascorbique

L'acide ascorbique 1% a été utilisé comme tampon spectrométrique. Le tableau suivant donne les absorbances des différentes solutions avec et sans acide ascorbique.

Tableau XXX: Etude de l'effet de l'acide ascorbique

Elément	Absorbance	
	Sans acide ascorbique	Avec acide ascorbique
Cadmium	0.1627	0.1896
Cuivre	0.0456	0.0522
Plomb	0.0122	0.0159

Dans tous les cas l'addition de l'acide ascorbique provoque une légère augmentation de l'absorption.

L'acide ascorbique 1% réduit les interactions du Ca; Mg, Sr, Ba sur le plomb (Regan et al;) c'est aussi un réducteur, qui protège probablement les cations métalliques d'un phénomène redox prévisible.

III.2 DOSAGES

III.2.1. Echantillons et leur étude

Les éléments suivants ont été étudiés pour l'ensemble des échantillons :

- Le nombre d'échantillons reçus et leur répartition :
 - Suivant le type de sel
 - Suivant le lieu de prélèvement

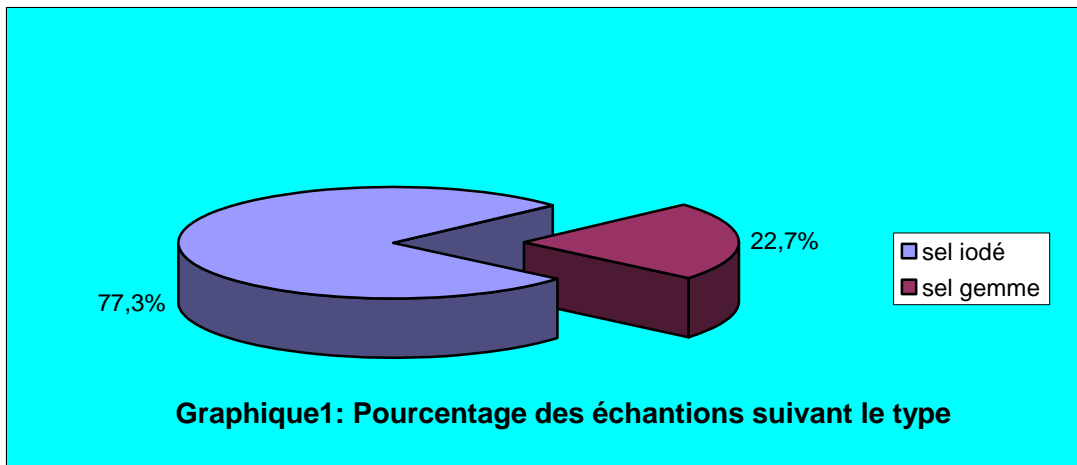
✓ Répartition suivant le type de sel

Le tableau et le graphique ci-dessous donnent la répartition suivante :

Tableau XXXI: Répartition des échantillons en fonction du type de sel.

Désignation	Nombre	Pourcentage
Sel iodé	51	77.3
Sel gemme	15	22.7
Total	66	100

Les échantillons de sel iodé sont les plus représentés avec 51 sur 66 soit 77.3 %



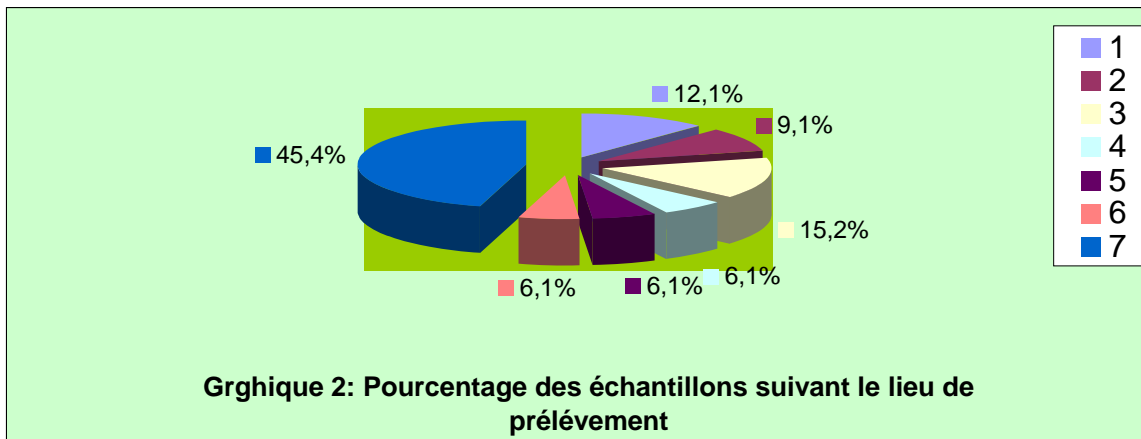
Répartition suivant le lieu de prélèvement.

Le tableau et le graphique ci-dessous donnent la répartition suivante :

Tableau XXXII: Répartition selon le lieu de prélèvement.

Lieu de prélèvement	Nombre	Pourcentage
Région de Kayes	08	12,1
Région de Koulikoro	06	9,1
Région de Sikasso	10	15,2
Région de Ségou	04	6,1
Région de Mopti	04	6,1
Région de Gao	04	6,1
District de Bamako	30	45,4
Total	66	100

La majorité des échantillons vient du district de Bamako, 30 sur 66 soit 45,4 %



III.2.2 Technique de l'analyse

La technique d'analyse retenue pour le dosage de nos échantillons est la spectrométrie d'absorption atomique à flamme (SAAF)

III.2.2.1 protocole de dosage du plomb, du cadmium et du cuivre dans les échantillons de sel

a) Principe :

La méthode consiste à former un complexe des différents éléments avec l'iodure de potassium et à extraire le complexe ainsi formé avec une solution de méthylisobutylcétone.

b) Réactifs :

- Eau distillée
- Solution saturée d'iodure de potassium (KI)
- Acide nitrique concentré
- Acide chlorhydrique concentré, $d = 1.19$
- Solution d'acide ascorbique à 1% dans de l'eau distillée
- Méthylisobutylcétone (MIBK)
- Aliquat 336

c) Appareillage :

- Ampoules à décanter de 250ml
- Pipettes
- Entonnoirs
- Papier filtre
- Erlenmeyers
- Spectrophotomètre à absorption atomique UNICAM 969 AA Spectrometer

d) Mode opératoire :

- Peser 10g sels à 0,1 près, ajouter 40ml d'eau distillée et 3ml d'acide chlorhydrique concentrée et 1ml d'acide nitrique concentré bien mélanger, laisser dissoudre puis filtrer.
- Ajouter 4ml de solution saturée d'iodure de potassium, il se forme un complexe, puis ajouter 1ml de solution d'acide ascorbique.
- Extraire le complexe par deux extractions successives en procédant comme suit :
 - o Ajouter 5 ml de méthylisobutylcétone contenant 1% d'aliquat 336. Agiter vigoureusement durant 1 minute, laisser au repos pendant 10mn et recueillir la phase organique sur laquelle on dose les éléments.

NB: Bien homogénéiser la phase organique avant la lecture.

e) Préparation des solutions mères et des solutions de travail.

e₁) Solutions mères

Laver proprement une fiole de 1000ml et rincer avec l'acide chlorhydrique puis avec de l'eau distillée. Verser dans fiole 100ml d'HCl concentré puis le contenu d'une solution pure contenant 1g de l'élément et compléter à 1000ml avec de l'eau distillée. Cette première solution s₁ contient 1000 ppm de l'élément. Dans une fiole de 100ml verser 10ml d'HCl plus 1ml de s₁ et compléter 100ml, on obtient ainsi la solution s₂ à 10 ppm.

e₂) La solution de travail

Elle est préparée à partir de la solution s₂.

Remarque :

La gamme étalon doit être traitée de la même façon que l'échantillon. On procède au réglage de la flamme avec la solution de méthylisobutylcétone.

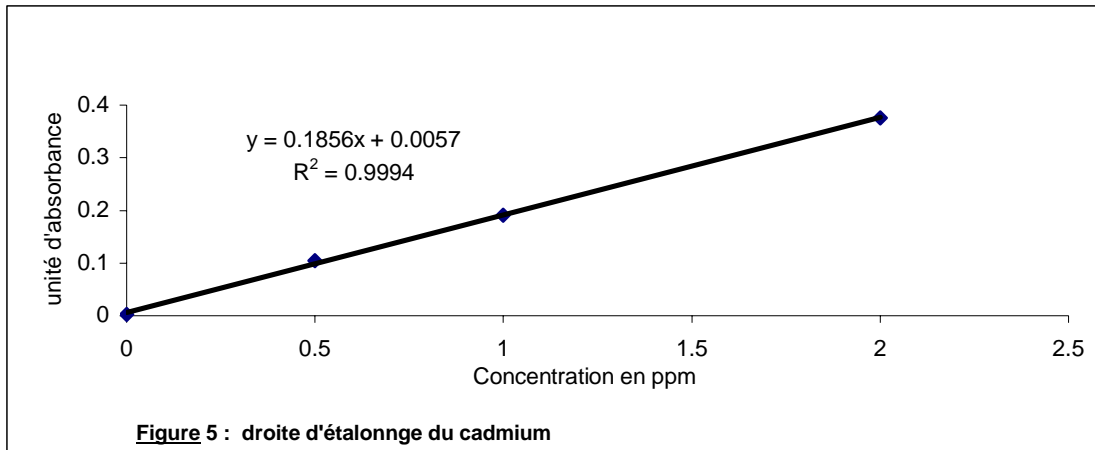
III.2.3 Gamme d'étalonnage des différents métaux.

-Gamme d'étalonnage du Cadmium.

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus pour l'établissement de la droite d'étalonnage du cadmium à partir d'une solution étalon de cadmium de 2 ppm. La représentation graphique de cette droite est désignée par la figure suivante.

Tableau XXXIII: gamme d'étalonnage du cadmium

Concentration (ppm)	0	0.5	1	2
Absorbance	0.002	0.1041	0.1905	0.3760



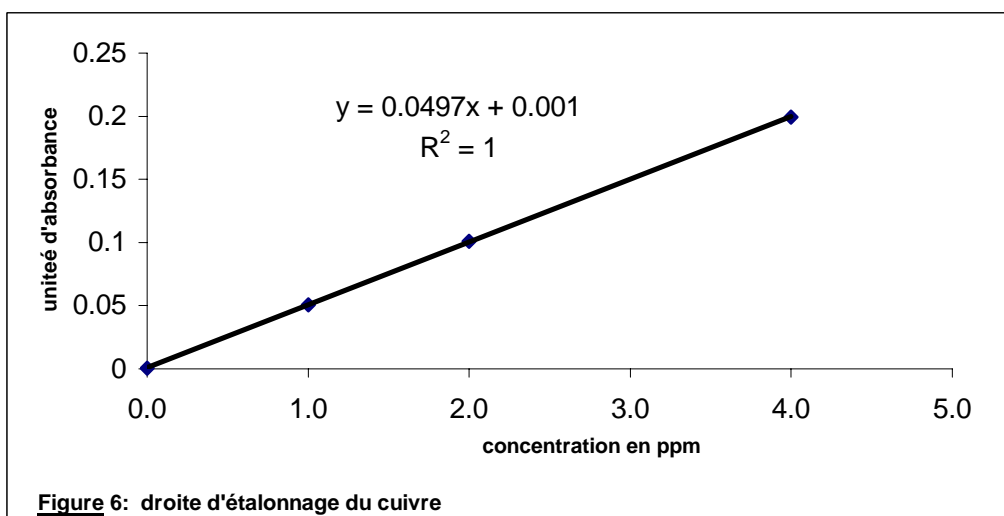
La valeur de la pente à partir des valeurs de la gamme étalon : $p = 0.1856$. La valeur de l'ordonnée à l'origine est prise comme étant égale à la valeur de l'absorbance du blanc soit 0.002

Gamme d'étalonnage du Cuivre

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus pour l'établissement de la droite d'étalonnage du cuivre à partir d'une solution étalon de cuivre à 10 ppm. La représentation graphique de cette droite est désignée par la figure suivante.

Tableau XXXIV: gamme d'étalonnage du cuivre

Concentration (ppm)	0	1	2	4
Absorbance	0.0016	0.0506	0.1010	0.1992



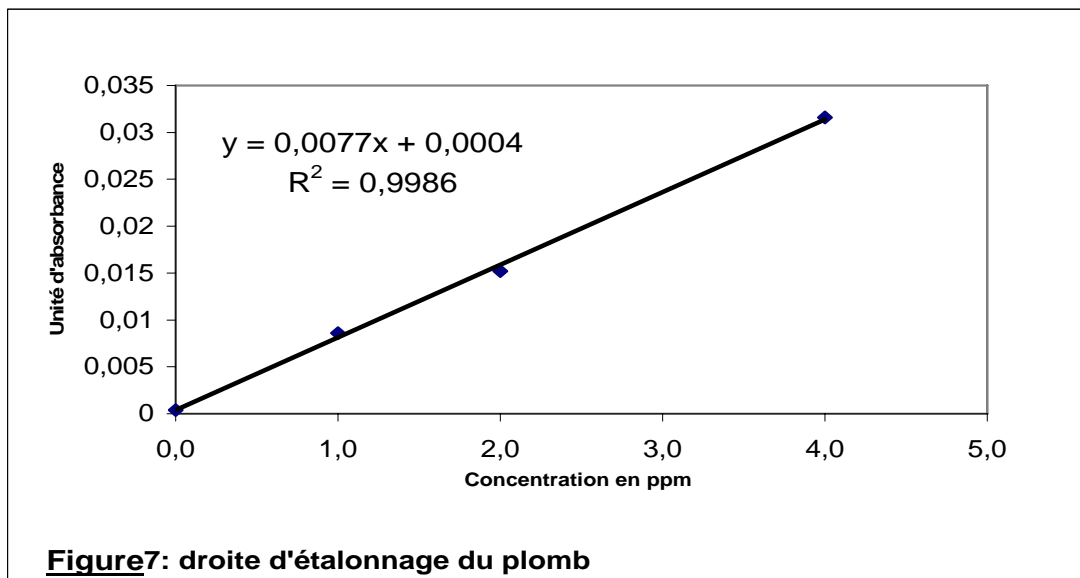
La valeur de la pente à partir des valeurs de la gamme étalon : $p = 0.0497$. La valeur de l'ordonnée à l'origine est prise comme étant égale à la valeur de l'absorbance du blanc soit 0.0012

Gamme d'étalonnage du plomb.

Le tableau ci-dessous présente les résultats obtenus pour l'établissement de la droite d'étalonnage du plomb à partir d'une solution étalon de plomb de 10 ppm. La représentation graphique de cette droite est désignée par la figure suivante.

Tableau XXXIV: gamme d'étalonnage du plomb

Concentration (ppm)	0	1	2	4
Absorbance	0.001	0.0086	0.0152	0.0316



La valeur de la pente à partir des valeurs de la gamme étalon : $p = 0.0077$. La valeur de l'ordonnée à l'origine est prise comme étant égale à la valeur de l'absorbance du blanc soit 0.001

III.2.4 Analyse des résultats.

Les 66 échantillons analysés étaient tous conformes soit 100%

Ces résultats ont été répartis afin de faciliter leur exploitation.

✓ Répartition suivant la conformité :

- Conformité suivant le type de sel

Le tableau le ci-dessous nous donne les résultats suivants

Tableau XXXV : Conformité suivant le type de sel

Type de sel	CONFORME		NON CONFORME	
	NOMBRE	%	NOMBRE	%
Sel iodé	51	100	0	0
Sel gemme	15	100	0	0
Total	66	100	0	0

Tous les échantillons sont conformes aux normes codex.

✓ Répartition suivant la limite de détection :

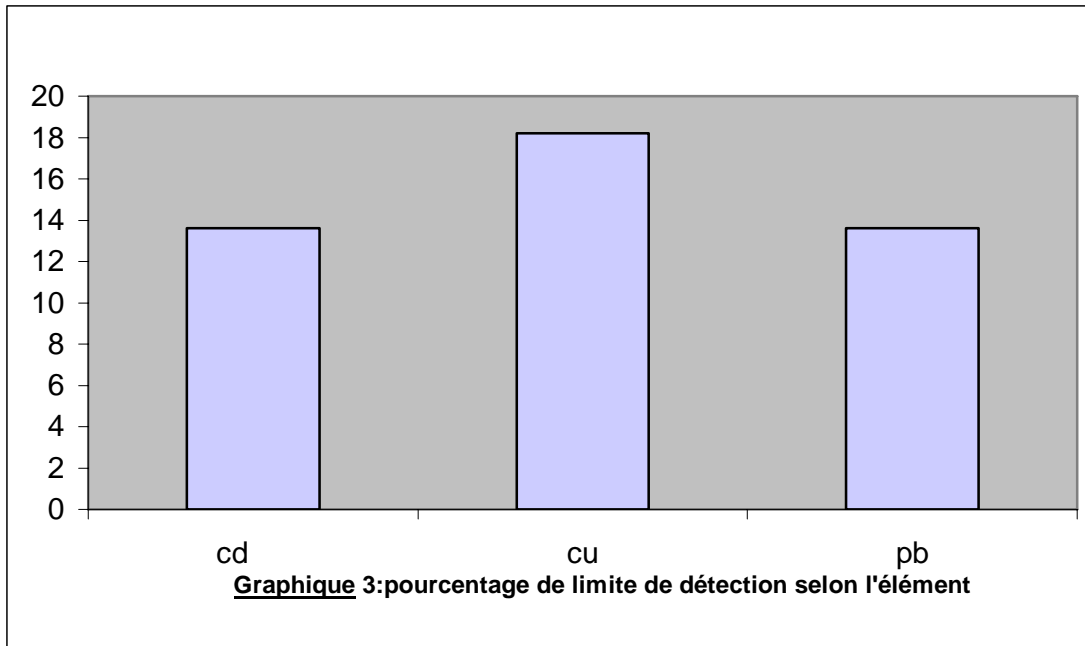
- Limite de détection selon l'élément

Le tableau et le graphique ci-dessous nous donnent les résultats suivants

Tableau XXXVI: Répartition des échantillons en fonction de la limite de détection.

Elément	Inférieur à la limite de détection		Supérieur à la limite de détection		Total	
	Nombre	%	Nombre	%	Nombre	%
Cadmium	57	86.4	09	13.6	66	100
Cuivre	54	81.8	12	18.2	66	100
Plomb	57	86.4	09	13.6	66	100

Le cuivre a été l'élément qui a présenté le taux le plus élevé de nombre d'échantillon dont la teneur est supérieure à la limite de détection avec 18.2% suivi du plomb et du cadmium avec 13.6 % chacun



- Limite de détection en fonction du type de sel

Le tableau et le graphique ci-dessous nous donnent les résultats suivants

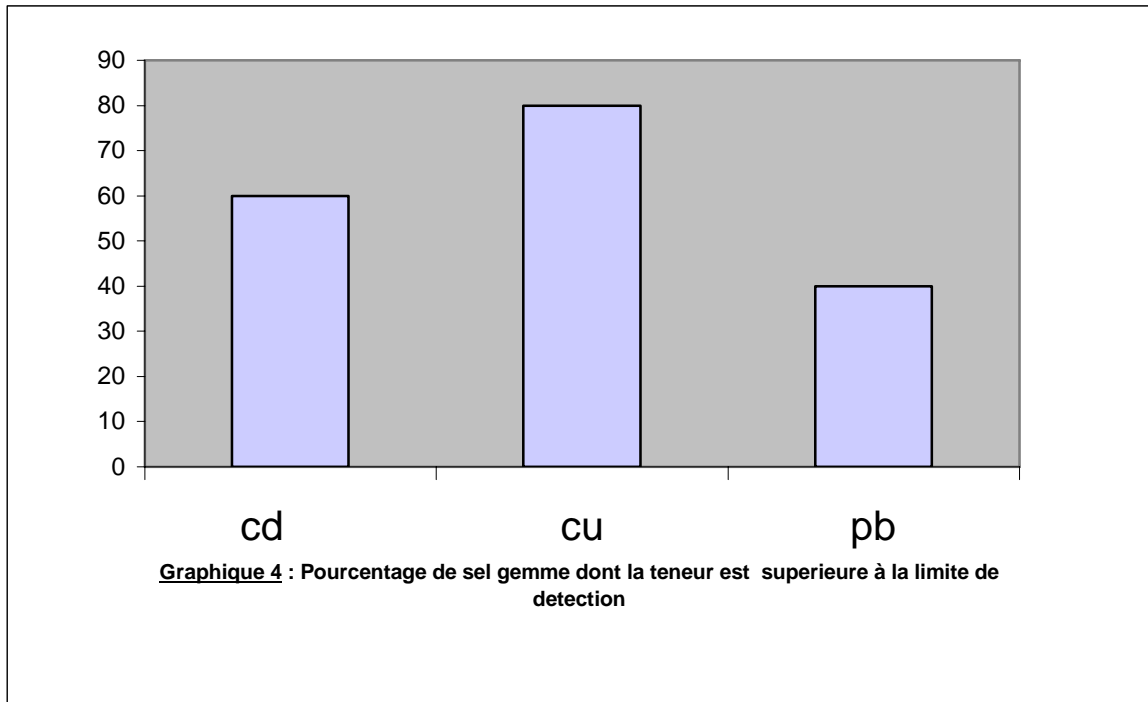
Tableau XXXVII: Limite de détection selon le type de sel

Elément	SEL IODE				SEL GEMME			
	< à LD*		> à LD		< à LD		> à LD	
	Nombre	%	Nombre	%	Nombre	%	Nombre	%
Cadmium	51	100	0	0	6	40	9	60
Cuivre	51	100	0	0	3	20	12	80
Plomb	49	96	3	4	9	60	6	40

* Limite de détection

Pour le sel iodé seul le plomb, présente des échantillons dont la teneur est supérieure à la limite de détection avec 3 sur 66 soit un taux de 4 %.

Pour le sel gemme 12 échantillons sur 15 ont des concentrations supérieures à la limite de détection soit un taux de 80% il est suivi du cadmium et du plomb avec respectivement 60 et 40%



- Limite de détection en fonction du lieu de prélèvement

Le tableau ci-dessous nous donne les résultats suivants.

Tableau XXXVIII: Limite de détection selon le lieu de prélèvement

Lieu de prélèvement	SEL IODE				SEL GEMME			
	< à LD		> à LD		< à LD		> à LD	
	Nombre	%	Nombre	%	Nombre	%	Nombre	%
Région de Kayes	08	100	0	0	-	-	-	-
Région de Koulikoro	06	100	0	0	-	-	-	-
Région de Sikasso	09	90	01	10	-	-	-	-
Région de Ségou	04	100	0	0	-	-	-	-
Région de Mopti	04	100	0	0	-	-	-	-
Région de Gao	02	50	02	50	-	-	-	-
District de Bamako	12	80	03	20	03		12	80

Pour le sel iodé la région de Gao présente 50% d'échantillons dont la teneur est supérieure à la limite de détection suivie du district de Bamako avec 20% et la région de Sikasso avec 10%

NB: Ces chiffres se rapportent seulement au plomb

Pour le sel gemme 80% des échantillons ont une teneur supérieure à la limite de détection par rapport à l'ensemble des éléments recherchés.

IV COMMENTAIRES ET DISCUSSION

Ce travail propose une méthode de dosage des métaux lourds dans le sel de consommation humaine et animale.

La méthode ainsi proposée se fonde sur des bases scientifiques collectées dans des ouvrages spécialisés.

La spectrométrie absorption atomique avec flamme a été la utilisée dans cette étude.

IV.1. Limite de l'étude

Au cours de cette étude, nous avons été confrontés à un certains nombre de difficultés, notamment l'insuffisance ou l'absence totale de certains réactifs et matériels pour le dosage des métaux lourds, dans les laboratoires et sur le marché des fournisseurs Maliens. Ainsi nous nous sommes limités à l'étude sur le cadmium; le cuivre et plomb, et sur un nombre limité d'échantillons.

Certains critères de validation tels que: la justesse, la robustesse et la sélectivité, n'ont pas fait l'objet de notre étude.

IV.2. Méthode d'analyse.

Pour le dosage de métaux traces, la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme est une méthode de choix. Cependant elle nécessite plus de rigueur lors de la préparation de solutions étalons.

Il faut avant chaque analyse:

- nettoyer le brûleur ;
- aspirer de l'eau desionisée ou l'air
- faire passer le blanc, chaque fois après cinq analyses.

Notre étude a été effectuée sur six paramètres de validation. Ces six paramètres ont fait l'objet d'une évaluation fondée sur des données expérimentales, ce qui a permis d'apporter la preuve que notre méthode s'applique bien aux produits analysés. Il s'agit notamment des études faites sur la reproductibilité, la linéarité, la répétabilité, la limite de détection et la sensibilité. En plus de ces critères de validation, nous avons fait une étude sur la stabilité des complexes et sur l'impact de l'acide ascorbique 1%.

IV.3 Résultats

La répétabilité de la méthode est de l'ordre de 1.69 % pour le Cadmium, 1.18 % pour le Cuivre et 3.95 % pour le plomb.

Quant à la reproductibilité, elle est de l'ordre de 4.4 % ,2.2 % et 6.5% respectivement pour le Cadmium, le Cuivre et le plomb.

Ces résultats sont légèrement supérieurs à ceux Mr Traoré A.S sur l'étude sur la reproductibilité mais inférieurs à ceux obtenus par K. Titier; F.Lagrange; F. Péhourcq L.Edno-Micheik et M.Molimard qui apportent un coefficient de variation de 11 % pour le même type d'étude.

La limite de détection est respectivement 0.01 ppm, 0.02 ppm et 0.1 ppm pour les trois métaux.

La limite de détection du plomb est beaucoup plus élevée que les deux autres métaux de l'étude, cela peut être expliqué par le fait que cet élément nous avons travaillé à la longueur d'onde de 283.3 nm, moins sensible que 217 nm qui était l'idéal mais beaucoup moins stable que la première.

66 échantillons ont été analysés. Sur les 66, 51 étaient constitués de sel iodé et les 15 restant étaient du sel gemme soit respectivement un taux de 77.3 % et 22.7 %. Il faut noter que tous les échantillons de sel gemme ont été prélevés dans district de bamako.

45.4 % des échantillons ont été prélevé à Bamako dont 50 % de sel iodé et autant de sel gemme, suivi des régions de Sikasso et de Kayes avec 15.2 % et 12.1 %.

Au cours de notre étude nous n'avons pas décelé d'échantillons non conformes.

Si tous les échantillons de notre étude étaient conformes aux normes, certains ont une teneur supérieure à la limite de détection (annexe).

Les échantillons dont la teneur est supérieure à la limite de détection ont été retrouvés à Bamako, Gao, et sikasso.

Ainsi sur les 51 échantillons de sel iodé, 3 avaient une teneur supérieure à la limite de détection; soit un taux de 4 %.

Pour le sel iodé, la région de Gao, avec 2 échantillons sur 4 se présente comme la région ayant le taux le plus élevé d'échantillons présentant une teneur supérieure à la limite de détection; elle est suivie de la région de Sikasso avec 1 sur 10.

Pour ce type de sel, le plomb a été le seul élément détectable.

Par contre sur les 15 échantillons de sel gemme 12 ont présenté une teneur supérieure à la limite de détection soit un taux de 80 %.

Ce taux élevé s'explique par le fait que ce type de sel est extrait directement du sol, pouvant renfermer des quantités plus ou moins importantes de métaux lourds.

Pour le sel gemme tous les éléments ont pu être détectés.

VI CONCLUSION ET RECOMMANDATIONS

CONCLUSION

Les métaux lourds peuvent constituer une réelle menace pour la santé humaine et pour l'environnement.

Le but de la mise au point de cette méthode de contrôle de qualité du sel s'inscrit dans le cadre des missions assignées au LNS.

La méthode analytique ainsi élaborée est une méthode simple et fiable. Sa limite de détection et sa linéarité sont satisfaisantes. Ainsi elle peut être préconisée pour la recherche de routine du cadmium, du cuivre et du plomb pour des teneurs supérieures à la limite de détection définie pour chaque élément. Elle répond à l'un des soucis légitimes du LNS, qui est d'évaluer la qualité des aliments par des méthodes simples et fiables. Les échantillons analysés avaient tous des teneurs inférieures aux doses admises par le Codex alimentarius pour les éléments recherchés dans notre étude.

Cette méthode contribue à apporter la preuve que la spectrométrie d'absorption atomique avec flamme est un moyen sûr et fort utile pour garantir la qualité des aliments.

Recommandations.

Au terme de cette étude nous formulons les recommandations suivantes:

- A la direction nationale de la santé à travers la division hygiène et assainissement;

Veiller sur les conditions de conservation, de stockage, de transport, de vente, de manipulation, d'exposition etc.... des denrées alimentaires (y compris le sel)

- A L'ANSSA

Programmer l'évaluation des risques sanitaires que peuvent présenter les métaux lourds dans certaines denrées alimentaires.

- Au LNS

Poursuivre des études de ce genre pour les autres métaux toxiques en particulier le Mercure et l'Arsenic.

Introduire la recherche des métaux lourds dans le plan d'opération annuel.

D'améliorer les connaissances et compétences du personnel grâce à des programmes de formations internes et externes.

Références bibliographiques

1- **G. LINDEN**

Techniques d'analyse et de contrôle dans les industries agroalimentaires.

Volume 2, éditions TEC & DOC, 1991, 520 pages.

2- **Manfred Moll. Nicole Moll.**

Sécurité alimentaire du consommateur, 2^e édition, TEC & DOC, 2002, 442pages.

3- **Histoire du sel**

[http://www. Perso.orange.fr/echel/essai_presentation/histoire_du_sel.html](http://www.Perso.orange.fr/echel/essai_presentation/histoire_du_sel.html)
- 8k

4- **UNICEF**

Guide du contrôle de l'iodation du sel au Mali.

5- **OMS/FAO**

Commission du Codex alimentarius version abrégée, Rome, 1992.

6 **Traoré A. S**

Mise au point des méthodes d'identification et de dosages des ARV utilisés au Mali.

Thèse de pharmacie Bamako, 2005, 91 pages.

7- **L. DOMANGE**

Précis de chimie générale et de chimie minérale, Tome₂, Masson, Paris, 1974, 527 pages.

8- **P. LEBAU et M. M. JANOT.**

Traité de pharmacie chimique T₁chimie minérale, Masson, Paris 1955-1956, 838 pages

9- **P. MALANGEAU**

Travaux pratique de chimie analytique : Analyse minérale qualitative, 2^e édition, Cèdres Paris ; 1973, 295 pages.

10- **Contribution du Burkina Faso à l'étude sur le plomb et le cadmium**

http://www.chem.unep.ch/Pb_and_Cd/SR/Files/Submission%20GOV/Submis_GOV_BFA.pdf

11- **Métaux lourds et pesticides que nous cache- t-on?**

<http://www.phytoforme.com/dossiersdumois/pesticide-metaux-lourds.html>
61k

12- **METHODES SPECTROMETRIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION**

<http://www.emse.fr/spin/formation/ressources/sam96/fichierspdf/metlourd.pdf>

13- **C. DUVAL R. DUVAL**

Dictionnaire de la chimie et de ses applications, 3^e édition, TEC & DOC, 1978, 1087 pages.

14- **Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé**

[http:// www.senat.fr/rap/l00-261/l00-261.html](http://www.senat.fr/rap/l00-261/l00-261.html) - 41k

15- [Le Plomb inorganique et la Céramique, Toxicologie / Inorganic lead ...](http://www.perso.orange.fr/smart2000/plomb_lead.perso.orange.fr/smart2000/plomb_lead.ht)

http://www.perso.orange.fr/smart2000/plomb_lead.perso.orange.fr/smart2000/plomb_lead.ht - 147k

16- **Henri chaveron.**

Introduction à la toxicologie nutritionnelle, 3^e édition, tec & doc, 1999, 214 pages.

17- **J.P. Frejaville; R. Bourdon**

Toxicologie clinique et analytique, Flammarion Médecine et science 2^e édition, 1975,436 pages.

18- **M.Gautin; P.GervAIS; J. P Frejaville et M L Efthymou ; M tubiana**

Toxicologie / Radiopathologie. Flammarion, paris, 1972 136 pages.

19- **Le Cadmium , la céramique et la santé, technologie et toxicologie.**

[http:// www perso.orange.fr/smart2000/Cadmium.htm](http://www.perso.orange.fr/smart2000/Cadmium.htm) - 173k -

20- [CUIVRE ET SES DÉRIVÉS](#)

[http:// www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=149](http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=149)

21- **Supersionette .com. fiche de cuisine**

[http:// www.supertoinette.com/fiches_recettes/fiche_sel.htm](http://www.supertoinette.com/fiches_recettes/fiche_sel.htm) - 29k

22- **Asseguerem Perou (PESEG), René T Sanogo (PESEG) M'Be Traoré (PESEG); Sekou A Mario (PES)**

Physique chimie 7^e Année fondamentale ,édition donnya, Bamako,2001,60pages

23 - **A. Alain et al.**

L'assurance qualité dans les laboratoires agroalimentaires et pharmaceutiques.

2^e édition, TEC & DOC, 2001, 354 pages.

24 -**Douglas A.Skoog, F. James Holler, Timothy A.Nieman.**

Principes de l'analyse instrumentale, 5^e édition, De Boeck, 2003, 956 pages.

25 **Gwénola Burgot, Jean –louis Burgot**

Méthodes instrumentales d'analyse chimique et application.

Méthodes chromatographiques, électrophorèse et méthodes spectrales

tec & doc, 2002, 306 pages.

26. **Spectrométrie d'absorption atomique.**

http://www.crcdg.culture.fr/culture/conservation/fr/laborato/crcdg/fr/index_01html

ANNEXES

FICHE SIGNALEYIQUE DE LA THESE

Nom : TRAORE

Prénom : Souleymane

Titre de la thèse : Mise au point d'une méthode d'analyse de trois métaux lourds dans le sel de consommation : le cadmium, le cuivre et le plomb.

Année universitaire : 2006-2007

Pays d'origine : MALI

Ville de soutenance : Bamako

Lieu de dépôt : Bibliothèque de la faculté de médecine de pharmacie et d'odonto Stomatologie (FMPOS). Université de Bamako

Secteur d'intérêt : Contrôle de qualité / aliments

Résumé :

La liste des "poisons" dont la présence dans les aliments est possible, est longue; on peut citer, entre autres les métaux (contaminants).

Ces contaminants, lorsqu'ils existent se trouvent en traces dans les aliments.

Le sel de consommation, denrée alimentaire indispensable, peut contenir certains de ces contaminants(arsenic, cadmium, cuivre, mercure et plomb), à des doses déterminées par les instances internationales(Codex, FAO/OMS).

Notre étude se propose de mettre au point, au sein du LNS une méthode d'analyse de trois métaux lourds, dans le sel de consommation: le cadmium, le cuivre et le plomb.

La spectrométrie d'absorption atomique à flamme, largement reconnue, a été la technique utilisée pour cette étude.

Après validation de la méthode, 66 échantillons de sel ont été analysés.

Ces échantillons étaient constitués de sel marin iodé (77.3%) et de sel gemme (22.7%).

Tous les échantillons étaient conformes aux normes codex.

80% des échantillons de sel gemme avaient cependant une teneur supérieure à la limite de détection contre 4% pour le sel marin iodé.

La méthode ainsi élaborée peut être préconisée pour la recherche de routine du cadmium, du cuivre et du plomb dans le sel.

Mots clés: Sel, consommation, métaux lourds, mise au point

Echantillons dont la teneur est supérieure à la limite de détection

Tableau1: teneur en cuivre

Type de sel	N° échantillon	Teneur(ppm)
Sel Gemme	Sg1-4	0.12
	Sg2-3	0.19
	Sg1-2	0.16
	Sg1-3	0.09
	Sg1-9	0.97
	Sg1-5	0.13
	Sg1-7	0.18
	Sg2-1	0.21
	Sg1-6	0.25
	Sg1-8	0.21
	Sg1-1	0.07
	Sg2-2	0.11

Tableau2: teneur en plomb

Type de sel	N° échantillon	Teneur(ppm)
Sel Gemme	Sg2-3	0.21
	Sg1-2	0.12
	Sg1-3	0.13
	Sg1-9	0.29
	Sg1-5	0.18
	Sg1-6	0.12
Sel iodé	602-1	0.15
	602-3	0.20
	326-2	0.11

Tableau3: teneur en cadmium

Type de sel	N° échantillon	Teneur(ppm)
Sel Gemme	Sg1-4	0.05
	Sg2-3	0.05
	Sg1-2	0.04
	Sg1-3	0.06
	Sg1-9	0.11
	Sg1-5	0.09
	Sg1-7	0.07
	Sg2-1	0.04
	Sg3	0.08

SERMENT DE GALIEN

Je jure, en présence des maîtres de la faculté, des conseillers de l'ordre des pharmaciens et de mes condisciples :

D'honorer ceux qui m'ont instruit dans les préceptes de mon art et de leur témoigner ma reconnaissance en restant fidèle à leur enseignement ;

D'exercer dans l'intérêt de la santé publique, ma profession avec conscience et de respecter non seulement la législation en vigueur, mais aussi les règles de l'honneur, de la probité et du désintéressement.

De ne jamais oublier ma responsabilité et mes devoirs envers le malade et de sa dignité humaine.

En aucun cas, je ne consentirai à utiliser mes connaissances et mon état pour corrompre les mœurs et favoriser les actes criminels.

Que les hommes m'accordent leur estime si je suis fidèle à mes promesses.

Que je sois couvert d'opprobres et méprisé de mes confrères si j'y manque.

Je le jure.