



UNIVERSITE SIDI MOHAMMED BEN
ABDELLAH
FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE FES

Projet de fin d'Etudes

Licence Sciences et Techniques

"Bioprocédés, Hygiène et sécurité alimentaire "



Analyses physicochimiques des métaux lourds
dans les légumes et fruits :

Pb et Cd

Présenté par : ElOuattassi Yasmine

Soutenu le : 06/06/2017

Devant le jury composé de :

- M. ELHAMRI Hecham
- M. ANANOU Samir
- M. AARAB Lotfi

Année universitaire :

2016/2017

Remerciements :

Avant tout, je tiens à remercier DIEU le tout puissant de m'avoir accordé la force et le courage pour réaliser ce modeste travail.

Au terme de ce travail, je tiens à exprimer ma profonde gratitude et mes sincères remerciements à mes encadrants M. EL HAMRI et M. Ananou, qui pendant toute cette période, leur première motivation était de proposer et de diriger mon travail, pour tout le temps qui m'ont consacré, pour tous leurs conseils et leurs suggestions qui furent bénéfiques en l'élaboration de ce projet.

Tous mes chaleureux remerciements à Mme. NAIMA pour sa présence et son aide précieuse concernant les analyses évoquées dans ce rapport. Sa transmission de savoir fut fructueuse.

Un grand merci à Dr. Ben Aakam pour sa présence et son soutien apportés à tous les stagiaires qui mènent leur travail au sein de l'Institut National d'Hygiène de Rabat.

Mes plus vifs remerciements s'adressent aussi à tout le cadre professoral et administratif de la FST de Fès.

Finalement, je remercie du fond du cœur toute personne qui a contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Dédicace :

Que ce travail témoigne de mes respects :

A ma très chère mère :

Grâce à ses tendres encouragements et ses grands sacrifices, elle a pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers toi.

A mon père :

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi.

Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mes 3 sœurs et à mon frère.

A mon mari.

A la famille Boulakal et ElOuattassi.

A tous mes professeurs :

Leur générosité et leur soutien m'obligent de leur témoigner mon profond respect et ma loyale considération.

A tous mes amis et mes collègues :

Ils vont trouver ici le témoignage d'une fidélité et d'une amitié infinie.

Lieu de stage

Ce stage s'est déroulé au sein du département de Microbiologie et Hygiène Alimentaire de l'Institut National d'Hygiène (INH). Qui est établissement sous la tutelle du ministère de la santé. Inauguré le 30 décembre 1930 à Rabat dans le but de prendre en charge les problèmes d'hygiène et d'épidémiologie des maladies transmissibles du Maroc et de diffuser les notions élémentaires de l'hygiène et de la prophylaxie pour protéger la santé de la population.

L'INH de Rabat se caractérise par son champ d'intervention très vaste et ses nombreux laboratoires, ce qui lui permet d'agir en tant que support technique des différents programmes du Ministère de la santé (MS) tel que le programme santé-environnement, la tuberculose, le programme du paludisme, le programme du VIH (SIDA), le programme des infections sexuellement transmissibles (IST), le programme de la rougeole, etc.

En outre l'INH assure également le rôle d'expertise technique en matière d'hygiène alimentaire.

L'institut a pour mission aussi d'élaborer des normes en matière de biologie sanitaire et de développer et standardiser les techniques de référence à implanter dans les laboratoires du MS à l'échelle régionale ou provinciale.

Dans sa mission de surveillance, il établit selon l'approche d'évaluation des risques sanitaires liés aux denrées alimentaires et eaux.

Table des matières :

| | |
|--|----|
| Introduction : | 1 |
| Recherche bibliographique..... | 3 |
| I/ Généralités sur les métaux et leurs effets dans l'environnement : | 4 |
| 1. Introduction : | 4 |
| 2. Les métaux lourds et leurs sources : | 4 |
| 2.1. Le Cadmium (Cd)..... | 4 |
| 2.1.1. L'utilisation du Cd par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité..... | 4 |
| 2.2. Le plomb (Pb) : | 5 |
| 2.2.1. L'utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité : | 5 |
| II/ Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé : | 5 |
| 1. L'exposition alimentaire : | 5 |
| 2. Les métaux lourds et les végétaux : | 6 |
| 3. Impact de ces métaux lourds sur la santé du consommateur : | 7 |
| 3.1. Le plomb : | 7 |
| a) Les effets chez l'adulte | 7 |
| b) L'intoxication chez l'enfant | 7 |
| 3.2. Le cadmium : | 8 |
| Matériels et méthodes..... | 9 |
| 1. Echantillonnage : | 10 |
| 2. Méthodes de nettoyage du matériel : | 10 |
| 3. Préparation des échantillons : | 10 |
| a) Réactifs : | 11 |
| b) Matériel : | 11 |
| 3.1. Pesée:..... | 11 |
| 3.2. Minéralisation : | 11 |
| 3.3. Dilution : | 11 |
| 4. Méthodes d'analyses : | 11 |
| 4.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique : | 11 |
| Résultats et discussions | 14 |
| 1. Plomb : | 15 |

| | |
|-------------------------------------|----|
| 2. Le cadmium :..... | 16 |
| Conclusion :..... | 18 |
| Références bibliographiques : | 19 |
| Annexes :..... | 20 |
| Annexe 1 : | 20 |
| Annexe 2 : | 21 |
| Annexe 3 : | 22 |
| Annexe 4 : | 23 |
| Annexe 5 : | 24 |
| Annexe 6 : | 25 |

Introduction

Les métaux sont omniprésents dans les eaux de surface, et les sols, sous différentes formes mais avec des concentrations généralement très faibles d'où leur dénomination de « métaux traces » ou « éléments traces métalliques » (ETM) ; A cet état, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. Toutefois, à concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte, car ils s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

La teneur d'un sol en métaux lourds est une donnée relativement accessoire si ce n'est pour déterminer le danger global (concentration maximale mobilisable). L'important est de déterminer la fraction biodisponible, c'est-à-dire la partie accessible au végétal ou à la mobilisation vers les ressources en eau. La biodisponibilité est l'aptitude d'un élément trace à être transférée à la plante. **(GERARD, 2001)**

Les plantes, comme les invertébrés, réagissent de façon différente selon les variétés. Certaines sont peu ou pas tolérantes et meurent au contact des métaux lourds. D'autres ont des réactions de défense, et freinent l'absorption en sécrétant des acides qui vont augmenter le pH et par conséquent réduire la mobilité des éléments traces. D'autres enfin, sont tolérantes aux métaux, et même les accumulent, les concentrent. Ces plantes sont dites « hyperaccumulatrices » et métallophiles. **(GERARD, 2001)**

Les éléments traces sont absorbés par les racines, et y demeurent le plus souvent. Le passage dans les parties aériennes (tiges, feuilles) varient selon les métaux et sont les signes d'un accroissement de la concentration des métaux dans le sol, le plomb reste dans les racines. Le cadmium passe plus facilement dans les parties aériennes. **(GERARD, 2001)**

La pollution des eaux et des sols par les métaux lourds représente un risque important de santé publique en raison des pathologies variées, vu que ces derniers ne présentent pas tous les mêmes risques en raison de leurs effets sur les organismes, leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. L'exposition aux métaux lourds prend en effet deux formes : l'inhalation de particules, et l'ingestion, directe (de poussières) ou par l'intermédiaire d'aliments contaminés. Dans les deux cas, les sols et eaux sont un vecteur important du transfert des métaux de l'environnement vers l'organisme. Leur toxicité est très variable et leur impact sur l'environnement très différent. Pour cette raison, il est essentiel de disposer de moyens de mesure de la teneur en métaux lourds dans notre environnement. **(BOULKRAH, 2008)**

L'objectif de mon travail est d'une part de se familiariser avec l'appareil d'absorption atomique et du matériel de laboratoire des analyses toxicologiques et d'autre part d'apprécier la conformité des denrées alimentaires : Courgettes, tomates cerise, pomme de terre, kiwi, pomme, fraise par l'étude de la présence des métaux lourds qui peuvent nuire à la santé du consommateur si leurs concentrations dépassent les normes prescrites par les arrêtés.

Pour se faire, ce travail s'articule autour de trois parties. La première consiste en une partie bibliographique dans laquelle des informations sur les métaux lourds et leur impact sur la santé des consommateurs ont été collectées. La deuxième partie est consacrée à la méthodologie adoptée pour réaliser la partie expérimentale. Les résultats et discussions sont représentés dans la troisième partie.

*Recherche
bibliographique*

I / Généralités sur les métaux et leurs effets dans l'environnement :

1. Introduction :

Les éléments traces métalliques sont généralement définis comme des métaux lourds, ils sont libérés dans le milieu, soit par des processus naturels (ex. altération) ou anthropiques (ex. exploitation minière) depuis leur source. On appelle métaux lourds tout élément métallique naturel dont la masse volumique dépasse 5g/cm^3 . Ils englobent l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement.

Les métaux lourds les plus souvent considérés comme toxiques pour l'homme sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome, pourtant nécessaires à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes (**GHEZRI, 2014**).

Dans le cadre de chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minéraux présents à très faible concentration.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie, ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme (**MATIAS, 2009**).

Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité. Les métaux lourds sont redistribués naturellement dans l'environnement par les processus géologiques et les cycles biologiques. Les activités industrielles et technologiques diminuent cependant le temps de résidence des métaux dans les roches, ils forment de nouveaux composés métalliques, introduisent les métaux dans l'atmosphère par la combustion de produit. (Activités minières) **GHEZRI (2014)**.

2. Les métaux lourds et leurs sources :

2.1. Le Cadmium (Cd)

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. C'est un métal blanc, très brillant, assez mou, malléable et doué d'une assez grande ductilité. Sa densité est 8.6. Le Cd fond à 320° ; il bout à 778° ; Cette température est inférieure d'environ 150° à celle de l'ébullition du zinc. Cette différence dans la volatilité des deux métaux est utilisée pour leur séparation. (Extraction du Cadmium des poussières du zinc).

2.1.1. L'utilisation du Cd par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité

Le cadmium a de multiples utilisations : notamment dans les écrans de télévision, les barres de contrôles des réacteurs nucléaires, les colorants (email, glaçure). Il sert à la fabrication de certaines batteries d'accumulateurs. Mais ses principales utilisations sont celles de ces composés qui concernent les revêtements anticorrosion (appliqué sur l'acier par cadmiage, le cadmium protège contre la corrosion, en particulier saline) ou encore la fabrication de pigments de couleurs (jaune et rouge) (**MATIAS, 2009**)

2.2. Le plomb (Pb) :

Le plomb a une couleur grise bleuâtre spéciale et présente un éclat très accentué. Il est très mou ; on peut aisément le couper au couteau. Sa malléabilité est suffisante pour permettre de

le laminier en plaques minces ; à chaud, elle augmente à tel point que le plomb peut être étiré en tuyaux. **(Béranger, 1912)**

Dans l'air humide, le plomb se ternit par suite d'une oxydation tout à fait superficielle. En masse compacte, le plomb est inattaquable à froid par les acides chlorhydriques et sulfuriques. A chaud l'acide sulfurique attaque le plomb ; le degré de concentration et la température de l'acide influent considérablement sur l'intensité de la corrosion. L'acide nitrique le dissout aisément. Il est aussi attaqué par l'acide fluorhydrique. **(Béranger, 1912)**

2.2.1. L'utilisation du Pb par l'homme dans les cycles biologiques et sa toxicité :

L'homme utilise le plomb depuis plus de 7000 ans en raison de sa grande diffusion, sa facilité d'extraction, sa grande malléabilité et son bas point de fusion. Il était utilisé lors de l'âge du bronze avec l'antimoine et l'arsenic. Très facile à fondre et mettre en forme, il a notamment été utilisé pour la plomberie dans l'Antiquité. Lors du Moyen Âge, les alchimistes croyaient que le plomb était le métal le plus ancien et l'associaient à la planète Saturne. **(MATIAS, 2009)**

En alliage avec l'étain et l'antimoine il était utilisé pour la fabrication des caractères d'imprimerie. Actuellement plusieurs applications de ce métal sont encore trouvées, bien que beaucoup d'applications historiques du plomb ont maintenant été proscrites en raison de sa toxicité lorsqu'il est absorbé par les organismes vivants. **(MATIAS, 2009)**

Le plomb avec l'arsenic et l'antimoine sont utilisés encore dans la fabrication de munitions de guerre ou de chasse. Le plomb est aussi utilisé dans l'industrie du verre et il est d'une grande utilité pour construire des protections pour atténuer les rayons γ , les rayons X. **(MATIAS, 2009)**

II/ Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé :

1. L'exposition alimentaire :

Les métaux lourds sont des éléments naturels. Ils se retrouvent dans l'air, l'eau, les sols, les sédiments, et par conséquent les plantes, les animaux et les poissons, tout élément de l'alimentation humaine. **(GERARD, 2001)**

Le risque alimentaire combine deux éléments :

- le danger qui tient compte de la voie d'exposition, de la relation dose absorbée - effet sur l'homme, et d'une marge de sécurité,
- l'exposition, qui tient compte de la quantité de produit assimilé. L'exposition est très dépendante des habitudes alimentaires.

Le risque conduit à l'évaluation d'une dose journalière (hebdomadaire admissible / tolérable (DJA - DJT...)). Certains groupes à risques sont plus volontiers sensibles à ces risques. Ces doses sont fixées le plus souvent au niveau international. **(GERARD, 2001)**

Si les métaux sont présents en traces, dans pratiquement toute alimentation, les risques sont évidemment variables selon les secteurs et selon les produits. On peut schématiser les sources d'exposition comme suit :

Tableau 1 : Les sources d'exposition de quelques produits alimentaires au plomb et au cadmium.

| Plomb | Cadmium |
|---|--|
| Fruits et légumes (Contamination aérienne) | Fruits et légumes (Contamination aérienne et eaux polluées) |
| Abats (Bioconcentration) | Crustacés |

2. Les métaux lourds et les végétaux :

De façon générale, en ce qui concerne les métaux lourds, les légumes fruits accumulent peu, les légumes racines un peu, et les légumes feuilles beaucoup.

De nombreuses études sur le taux de transfert de métaux du sol à la plante sont en cours et apporteront des précisions dans ce domaine dans les années à venir. Toutefois, il est bon de ne pas généraliser, sachant que bien d'autres facteurs entrent en ligne de compte : famille d'appartenance de la plante, type de contaminant, conditions de sol, etc.

- Les fruits et légumes-fruits : ce sont les cultures les moins sensibles aux contaminants du sol et qui sont les ETM, et donc les plus souhaitables, incluant des fruits et graines tels que : tomates, aubergines, poivrons, gombos (seulement les graines des cosses), courges (d'été et d'hiver), maïs, concombres, melons, pois et haricots écosés, oignons (bulbe seulement) et les fruitiers tels que les pommiers et les poiriers. **(GAUTHIER, 2013)**

Le risque résiduel peut alors être celui des particules du sol déposées par la pluie ou le vent, ou de la pollution aérienne de surface, ce qui confirme l'intérêt de laver les fruits et légumes après la récolte. **(GAUTHIER, 2013)**

- Les légumes-racines : ils présentent une capacité intermédiaire à fixer les polluants des sols, à l'instar des carottes, betteraves, pommes de terre et navets. Une partie des contaminants restera en surface par adhésion, et pourra donc facilement être retiré avant consommation. **(GAUTHIER, 2013)**

- Les légumes feuilles : en général, ce sont ceux qui concentrent le plus les ETM, donc les cultures les moins souhaitables en sols contaminés. Ils comprennent par exemple la laitue, les épinards, les blettes, les différents choux, brocolis, choux-fleurs, haricots verts et petits pois non écosés, etc., mais aussi les herbes aromatiques, elles aussi sujettes à concentrer les polluants. Les études de ces phénomènes sont encore peu avancées et semblent pourtant prometteuses. **(GAUTHIER, 2013)**

Les plantes offrent deux opportunités :

- d'une part, les plantes sont d'excellents bioindicateurs soit pour observer la nature des polluants, soit pour analyser l'origine des polluants (les lichens, par exemple, n'ont pas d'accès au sol : les contaminations de lichen ne peuvent donc venir que de pollutions atmosphériques), soit pour suivre l'évolution d'une contamination (avec le passage des traces dans les racines aux traces dans les parties aériennes). Ces caractéristiques ne sont pas propres aux plantes. Les invertébrés sont également d'excellents indicateurs pour certains métaux (les gastéropodes par exemple disparaissent avec le zinc tandis que les coléoptères survivent très bien...). Ces données peuvent servir d'indicateurs de « biosurveillance », notamment des zones à risques. **(GAUTHIER, 2013)**

- d'autre part, les plantes peuvent avoir un rôle stabilisant, voire curatif. Sans négliger l'atout esthétique, les plantes évitent surtout les envols de poussière et peuvent servir à végétaliser les sites pollués, sous réserve que la pollution ne soit pas excessive, et concerne certains métaux (zinc, cadmium par exemple. On ne connaît pas de plante accumulant le plomb ou le mercure...). Ce type d'action porte le nom de « phyto-rémediation ». (GAUTHIER, 2013)

Ces plantes contaminées, a fortiori les plantes accumulatrices -type gazon d'Espagne ou certaines avoines- ne peuvent et ne doivent pas servir à l'alimentation humaine ou animale. (GAUTHIER, 2013)

Tableau 2 : Aptitude à accumulation de quelques végétaux.

| Plantes | Cadmium | Plomb |
|---------------------------------|---|--------------|
| Fortement accumulatrices | Tomate cerise | - |
| Peu accumulatrices | Pomme de terre, Pomme, Kiwi, Fraise, courgettes | Toute espèce |

3. Impact de ces métaux lourds sur la santé du consommateur :

3.1. Le plomb :

a) Les effets chez l'adulte

Le saturnisme désigne l'ensemble des manifestations de l'intoxication par le plomb. Les coliques de plomb sont les effets toxiques les plus connus du métal mais ses principaux organes cibles sont : le système nerveux, les reins et le sang (ECHCHAIB, 2010)

Effets sur le système nerveux : Le plomb est responsable d'atteintes neurologiques. En cas d'intoxications massives, l'effet neurotoxique du plomb peut se traduire par une encéphalopathie convulsivante pouvant aller jusqu'au décès. En cas d'intoxication moins sévère, on a observé des troubles neuro-comportementaux et une détérioration intellectuelle.

Effets sur la moelle osseuse et le sang : Le plomb bloque plusieurs enzymes nécessaires à la synthèse de l'hémoglobine. Ces effets sanguins aboutissent à une diminution du nombre des globules rouges et à une anémie.

Cancer : L'administration de fortes doses de plomb a induit des cancers du rein chez de petits rongeurs. En revanche, il n'a pas été mis en évidence de surmortalité par cancer dans les populations exposées au plomb.

L'intoxication aiguë est rare. L'intoxication habituelle est liée à une exposition chronique. (GERARD, 2001)

b) L'intoxication chez l'enfant

Le risque d'intoxication saturnique est plus élevé chez les jeunes enfants, plus particulièrement de 1 à 3 ans (GERARD, 2001):

- l'absorption digestive des dérivés du plomb est plus importante que chez l'adulte : A exposition égale, l'organisme de l'enfant absorbe 50 % du plomb ingéré, tandis que la proportion chez l'adulte est seulement de 5 à 7 %.

- les effets toxiques, à imprégnation égale, en particulier sur le système nerveux central en développement, sont plus importants et plus sévères.

Le système nerveux central des enfants est particulièrement sensible à l'action toxique du plomb. Une encéphalopathie aiguë convulsivante apparaît généralement lorsque la plombémie est de l'ordre de 1.000 ug/l. Elle n'a jamais été observée lorsque la concentration sanguine de plomb est inférieure à 700 ug/l.

Chez les enfants dont la plombémie est comprise entre 500 et 700 ug/l, des troubles neurologiques moins sévères sont souvent observés : diminution de l'activité motrice, irritabilité, troubles du sommeil, modifications du comportement, stagnation du développement intellectuel.

3.2. Le cadmium :

Les divers composés du cadmium présentent des effets toxiques variables selon leur solubilité, et donc leur facilité d'assimilation par l'organisme. Ainsi, le chlorure de cadmium, soluble, apparaît plus toxique que le sulfure de cadmium très insoluble. **(Béranger, 1912)**

Une exposition de courte durée à de fortes concentrations de poussières ou de fumées, de composés de cadmium est irritante pour les cellules des systèmes respiratoires et gastro-intestinaux. **(Béranger, 1912)**

L'essentiel du cadmium ingéré provient de végétaux à feuillage vert, salades, choux, épinards, tomates cerise et dans une moindre mesure des céréales. **(GERARD, 2001)**

La principale voie d'élimination du cadmium est l'urine, mais cette élimination est très lente.

L'accumulation du cadmium s'effectuant principalement dans les reins, cet organe est considéré, de ce fait, comme un organe « cible ». C'est pourquoi, on relève des indications d'un possible excès de cancers du poumon. **(GAUTHIER, 2013)**

Matériel et Méthodes

1. Echantillonnage :

a- Nombre et origine des échantillons :

Six échantillons feront l'objet de mon travail expérimental, ces échantillons sont issus de plusieurs produits d'origine végétale, ils ont été prélevés durant la période du 05-05-2017 au 07-05-2017 au niveau d'une ferme bio de Sidi Kacem. En moyenne, un échantillon est traité pendant deux jours. Tous les échantillons ont été transportés au Laboratoire de Toxicologie et Hydrologie de l'institut national d'hygiène de Rabat. A leur arrivage, les échantillons ont été stockés soigneusement à froid jusqu'à l'analyse.

La description des échantillons ainsi que leur distribution est représentée dans le tableau 3.

Tableau 3 : Description et distribution des échantillons traités.

| Nature du prélèvement | Origine | Lieu | Nombre d'échantillon |
|------------------------------|----------------|------------------|-----------------------------|
| Courgettes | Légume-fruits | Ferme Sidi Kacem | 1 |
| Tomate cerise | Légume feuille | Ferme Sidi Kacem | 1 |
| Pomme de terre | Légume racine | Ferme Sidi Kacem | 1 |
| Kiwi | Fruit | Ferme Sidi Kacem | 1 |
| Pomme | Fruit | Ferme Sidi Kacem | 1 |
| Fraise | Fruit | Ferme Sidi Kacem | 1 |

2. Méthodes de nettoyage du matériel :

Tout le matériel utilisé pour la préparation et l'analyse des échantillons est en polyéthylène de faible densité et non pas le verre, car le plomb a tendance à s'adsorber sur la silice et pas sur le polyéthylène et le téflon. En effet, le matériel a été lavé selon la méthode recommandée par les organismes internationaux UNEP/FAO/COI/IAEA.

Les bombes en téflon utilisées dans ce processus de détermination des ETM doivent obligatoirement être bien nettoyées afin d'éviter toute contamination extérieure. Ceci se déroule selon le protocole suivant :

Les bombes sont mises dans une solution de savon liquide « Trion-X » (2% dans l'eau de robinet) dans un bac en plastique. Rinçage avec de l'eau de robinet et de l'eau bidistillée. Ensuite on laisse tremper ce matériel dans une solution d'acide nitrique 10% pendant au moins 6 jours. Rinçage du matériel au moins 4 fois avec de l'eau bidistillée. Le matériel est ensuite séché puis stocké dans des sacs en polyéthylène fermés hermétiquement, pour prévenir le risque de contamination.

3. Préparation des échantillons :

Cette opération consiste en une pesée puis une prédigestion des échantillons, cités dans le tableau ci-dessus, dans l'acide nitrique, suivie d'une minéralisation dans un bain de sable.

a) Réactifs :

- ❖ HNO₃ (65% pour analyse, ISO)
- ❖ Eau bidistillée
- ❖ Trion X (2%)

b) Matériel :

- ❖ Bombes en Téflon (60ml) nettoyés suivant la procédure I.2 (Annexe I)
- ❖ Tubes en polypropylène gradués avec bouchon
- ❖ Spatules en plastique nettoyées suivant la procédure I.2 (Annexe I)
- ❖ Bain de Sable
- ❖ Balance de précision

3.1. Pesée:

Pour cette opération, 5g de produits sont pesés aseptiquement sous la hotte, à l'aide d'une balance électrique, dans une bombe à Téflon. L'homogénéisation du contenu se fait pendant 1 à 2min à l'aide d'une spatule.

L'échantillon obtenu est mélangé avec de l'acide nitrique (5ml), puis on ferme les bombes hermétiquement et rigoureusement en utilisant une pince (Annexe 4) et on les laisse au repos pendant une nuit (prédigestion) pour effectuer la minéralisation ensuite. Ce repos favorise la propagation des ETM dans tout l'échantillon.

3.2. Minéralisation :

Les échantillons sont minéralisés (destruction de la matière organique) dans les bombes en Téflon à l'aide de l'acide nitrique pur pour la digestion de l'échantillon et la solubilisation des métaux à l'aide d'un bain de sable à 120°C pendant 4h (Annexe 6). Une fois l'étape de minéralisation est terminée, on retire les bombes du bain de sable et on laisse les échantillons revenir à la température ambiante avant toute ouverture du diapositif.

3.3. Dilution :

Pour diluer les échantillons, on verse le contenu des bombes dans des tubes à essai de 50ml et on ajuste avec de l'eau bi distillée jusqu'à 25ml. Finalement on analyse les échantillons par la Spectrophotométrie d'Absorption atomique à four graphite (SAA-FG).

4. Méthodes d'analyses :

Les techniques ont pour but de déterminer la composition d'un échantillon et de doser les éléments qui le constituent. En effet, il existe plusieurs méthodes d'analyses des ETM (telles les méthodes spectrophotométriques, gravimétriques, volumétriques, colorimétriques, etc.) De toutes ces méthodes, les méthodes spectrophotométriques restent les plus utilisées surtout pour le dosage des éléments traces métalliques (Cd, Hg, Pb).

4.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique :

Le spectrophotomètre d'absorption atomique utilisé est de type VARIAN AA 20, muni d'un four à graphite. C'est un appareil approprié, vu sa rapidité, simplicité, et sa sensibilité. La SAA se prête au dosage d'un grand nombre des ETM. Elle permet de déterminer la quantité totale de chaque élément en solution, elle est particulièrement adéquate pour les faibles concentrations. (EDDAFE, 2014)

Le principe repose sur l'absorption d'un rayonnement issu d'une lampe à cathode creuse ou à décharge par les éléments à l'état atomique, compte tenu de la nature discrète des niveaux d'énergie des atomes, la source lumineuse doit contenir l'élément à analyser, ainsi son spectre d'émission correspond exactement au spectre d'absorption de l'élément à analyser. Le principe de l'absorption atomique repose sur la loi de Beer-Lambert :

$$D = \log I_0/I = \epsilon.C.L$$

Avec :

D : densité optique

I_0 : Intensité de la radiation incidente

I : Intensité de la radiation transmise

ϵ : Coefficient d'extinction molaire

C : Concentration

L : Longueur de la cellule d'absorption

La densité optique étant proportionnelle à l'élément à doser. (EDDAFE, 2014)

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, lampe à cathode creuse, d'un bruleur et d'un nébuliseur, d'un monochromateur et d'un détecteur relié à un amplificateur en plus d'un dispositif d'acquisition. ECHCHAIB (2001) *et al.*

Pour mener cette expérience, un volume de 20 μ l de l'échantillon déposée dans une cuvette (tube graphite) contenue dans le four en graphite. L'échantillon est désolvate/séché à environ 100°C, pyrolyse/calciné de manière à éliminer des traces de la matière organique, puis atomiser. L'absorbance est déterminée après excitation avec une lampe à cathode creuse de longueur d'onde spécifique de l'élément à doser.

La SAA-FG a été utilisée pour la détermination des teneurs en plomb et en cadmium. Les longueurs d'onde de travail sont 283.3nm et 228.8nm pour le plomb et le cadmium respectivement.

L'analyse du plomb et de cadmium se fait en général suivant deux programmes thermiques. Pour chaque série d'analyse, deux lectures successives sont effectuées pour chaque solution à analyser, la moyenne de ces deux lectures a constitué la mesure. Un blanc, a été préparé de la même manière que les échantillons, pour déterminer la contamination induite par les réactifs ou le matériel utilisés pour l'analyse.

La limite de détection est la plus petite concentration ou teneur de l'analyse pouvant être détectée, avec une incertitude acceptable. Elle est calculée pour chaque élément (plomb et cadmium) à l'aide de la formule suivante (EDDAFE, 2014):

$$LD = m \text{ blanc} + 3.S(\text{blanc})$$

Tel que S est l'écart type des blancs

Limite de détection calculée pour le plomb est : $LD=0,002$.

Limite de détection pour cadmium est : $LD= 0,0009$.

Résultats et Discussion

Ce travail avait pour objectif la détermination du taux de contamination des fruits et légumes par le plomb et le cadmium qui adoptent une toxicité importante à l'aide de la méthode prescrite par l'AIEA, la spectrophotométrie d'absorption atomique, qui est la mieux adaptée dans notre étude vu sa rapidité, les quantités faibles de solvant utilisées et quantités faibles de matrice utilisées (quelques grammes). Les résultats obtenus serviront de base d'information sur la salubrité de ces aliments.

La contamination des végétaux par les métaux lourds est liée à la qualité du sol, aux retombées des particules atmosphériques et également aux produits de traitement comme les engrais par exemple. Elle peut provenir également des activités anthropogéniques comme l'agriculture, l'industrie, et la vie urbaine. Ces activités peuvent augmenter les teneurs en plomb et en cadmium des sols et des eaux dans l'irrigation, contribuant ainsi à la contamination des matières premières (légumes, fruits, légumes fruits, fruits secs, céréales...). Les teneurs en ces éléments peuvent augmenter aussi significativement par le contact du matériel du laboratoire, c'est pourquoi on suit la procédure du nettoyage et on effectue un blanc pour toute analyse. Le plomb et le cadmium sont les principaux métaux lourds retrouvés dans les cultures alimentaires. **GERARD (2001)**

Les résultats des analyses du plomb et du cadmium dans les échantillons analysés sont représentés respectivement dans les figures 1 et 2. Les concentrations sont exprimées en mg/kg.

1. Plomb :

En ce qui concerne le plomb, d'après l'analyse par SAA-FG effectuée selon le protocole décrit auparavant, les résultats obtenus montrent que la teneur en plomb varie entre une valeur minimale de 0.000797 et une valeur maximale de 0.004138 mg/kg (Figure 1).

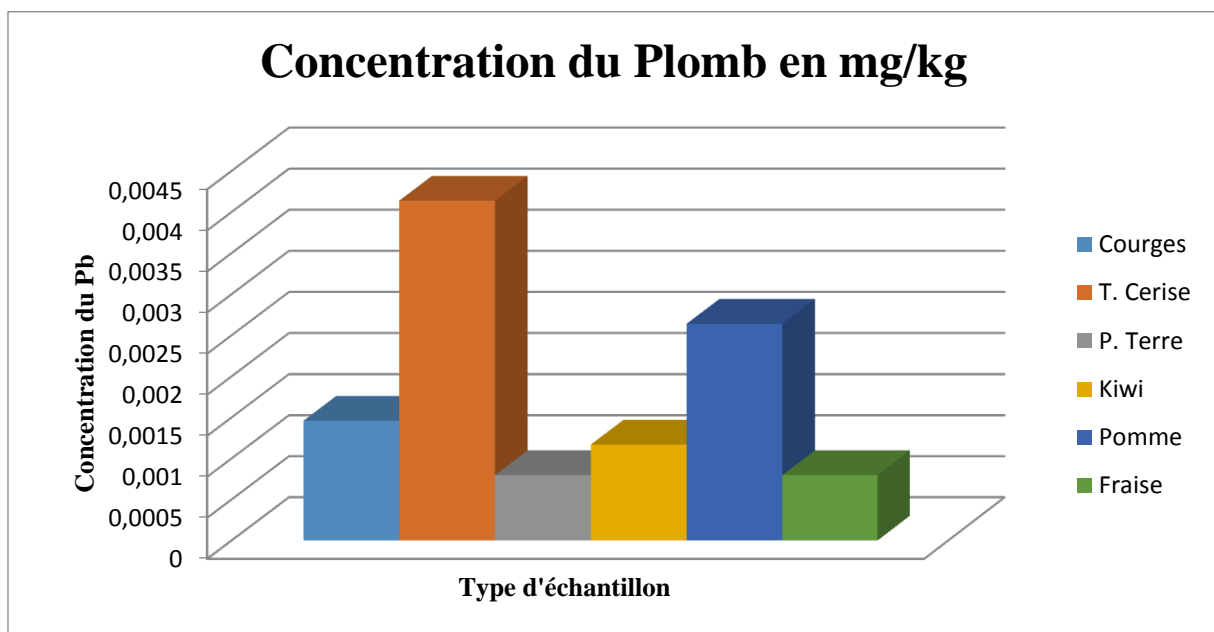


Figure 1 : Concentration du plomb dans les différents échantillons analysés en mg/kg.

L'échantillon des tomates cerise présente la charge la prédominante, suivi par les pommes puis les courges, et finalement arrive le kiwi avec une charge de 0.00117 mg/kg, le suit

l'échantillon de Fraise et de pomme de terre avec des teneurs de 0.00798 et 0.00797 mg/kg respectivement.

D'après les résultats obtenus, et par comparaison avec la limite proposée dans le projet marocain pour la réglementation LMR du plomb dans les légumes et fruits destinées à la consommation humaine, nous constatons que les concentrations n'ont pas dépassé la valeur de la norme et qui est égale à 0.1 mg/Kg. Donc la totalité des échantillons sont conforme à la législation marocaine prescrite par LIMANOR.

La teneur moyenne trouvée en plomb dans notre étude est très proche à celle d'une étude reportée par le Service de protection de la consommation, Département de l'économie et de la santé, république et canton de Genève sur des légumes et fruits prélevés d'une ferme bio d'où la teneur en plomb se retrouvait sous forme de traces dix fois au-dessous de la valeur limite qui a été prescrite par LIMANOR.

Une autre étude a été effectuée à l'institut national d'hygiène sur les purs jus de fruits par **Eddafe (2014)** sur le même thème et a trouvé comme teneur moyenne du Pb 0.02 mg/kg qui est très élevée à notre teneur en Pb et qui est égale à 0,00183385, ce qui prouve la salubrité des échantillons et du lieu de la provenance de nos échantillons qui on été prélevés d'une ferme bio à Sidi Kacem. On peut expliquer cette augmentation de concentration des purs jus de fruits par les différents procédés qui doivent être réalisés sur les fruits pour obtenir des purs jus et la composition du sol.

2. Le cadmium :

En ce qui concerne le cadmium, les teneurs dans les échantillons de légumes et de fruits analysées sont représentées dans la figure ci-dessous. En général, les valeurs indiquées sont toutes inférieures à la limite maximale recommandé (LMR) et qui est de 0.05mg/kg (Figure 2).

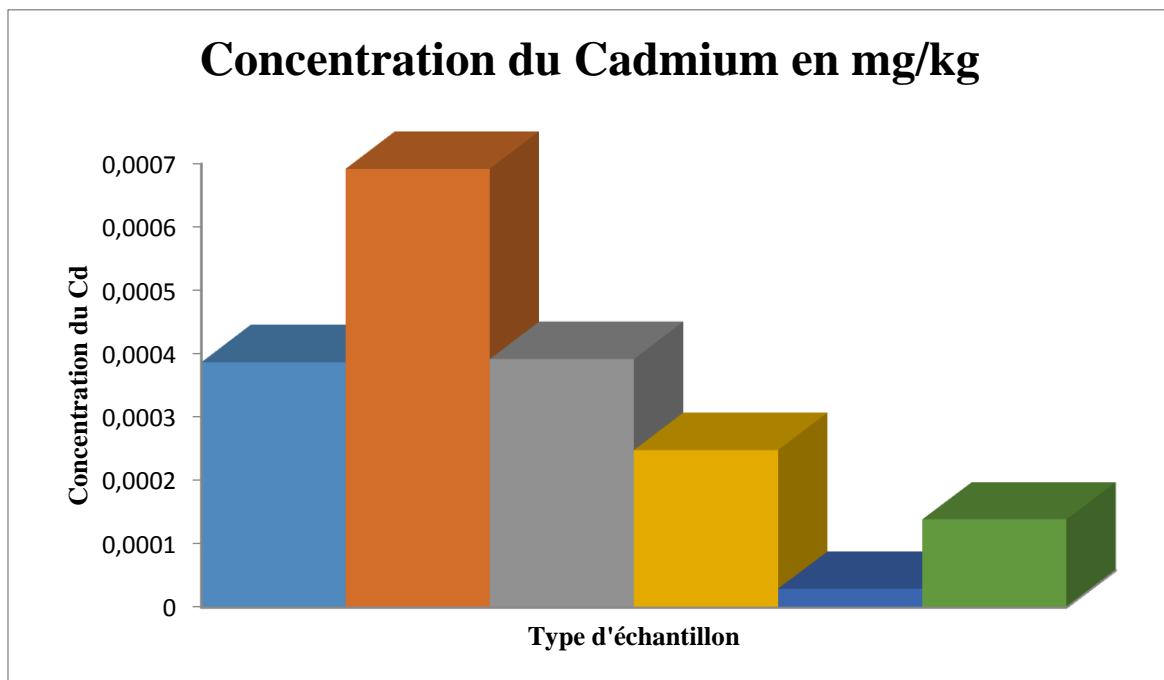


Figure 2 : Concentration du cadmium dans les différents échantillons en mg/kg.

Les résultats obtenus d'après l'appareil SAA FG montrent que l'échantillon n'est pas contaminé par ce métal vu que les teneurs en cadmium varient entre la concentration dominante des tomates cerises qui est de 0.000692 et celle minimale des pommes et qui est égale à 0.00003 mg/kg. Entre ces deux variables on retrouve les pommes de terre, les courges, le kiwi et les fraises avec des valeurs de 0.000393, 0.000388, 0.00025 et 0.00003 mg/kg respectivement (Figure 2). Toutes ces valeurs oscillantes d'un échantillon à l'autre ne dépassent point la valeur prescrite par le présent arrêté, ce qui veut dire que les échantillons sont conformes et donc peuvent être destinés à la consommation humaine.

En ce qui concerne le cadmium, nous avons remarqué qu'il est présent dans tous les échantillons analysés mais à de faibles teneurs allant de 0,00003 mg/kg à 0,000692 mg/kg, inférieurs à 0.05 mg/kg qui est la valeur limite. Des études faites dans d'autres pays ont rapporté des concentrations de cadmium pouvant aller jusqu'à 0.0014 mg/kg. Une autre étude récente montre que des concentrations moyennes de cadmium en WEST BENGAL (Inde) étaient de 0.012mg/kg. La différence dans les concentrations de cadmium peut être due aux caractéristiques hydrogéochimiques et hydrogéologiques des sites d'échantillonnage. Nos valeurs ne sont pas en accord avec ces études et ce qui confirme que la ferme de Sidi Kacem est bio et certes, l'utilisation des pesticides et des engrais n'y est pas tolérée. (**WORLD HEALTH ORGANIZATION, 2001**)

Le cadmium, avec une capacité d'accumulation dans les végétaux largement supérieure à celle du plomb, reste cependant la substance à l'origine de la plupart des contestations. Malgré les faibles teneurs trouvées lors de l'analyse des fruits et légumes, l'accumulation de ce métal au niveau de l'organisme peut provoquer pour l'homme une pathologie chronique connue sous le nom de saturnisme. Celle-ci provoque une toxicité essentiellement hématologique (responsable de l'anémie), neurologique (affecte le système nerveux central) et rénale qui peut être très dangereuse pour l'homme particulièrement les enfants car il provoque un retard de développement psychomoteur (**ECHCHAIB, 2010**)

Conclusion :

La consommation des légumes et fruits est très importante au Maroc. Ils sont la base de nos plats de tous les repas. De ce fait le risque pour la santé des consommateurs est élevé. Il est donc important d'intensifier les efforts pour réduire cette contamination principalement par des études plus approfondies, ainsi le contrôle des terrains qui se trouvent près des minerais ou des activités minières, aussi un suivi du marché s'avère nécessaire pour évaluer la qualité de ces denrées ainsi que le risque pour la santé des nouveaux nés, vu que ces produits sont destinés à la préparation des bouillies, dans le cadre de la loi de protection de consommateur.

Nous avons recherché la présence de deux métaux lourds au niveau de 6 échantillons de légumes et fruits (Pomme, Pomme de terre, Fraise, Kiwi, Courges, Tomate cerise) en utilisant la spectrophotométrie d'absorption atomique à four graphique.

Les légumes et fruits que nous avons traités contenait des taux infimes en plomb et en cadmium avec des teneurs moyennes de 0,00183385 et 0,0003155 mg/kg respectivement. Le maximal de contamination par ces deux métaux a été observé pour les tomates cerise ce qui confirme que les légumes feuilles absorbent le plus de métaux lourds.

D'après les résultats obtenus, on peut conclure que même si les concentrations en métaux lourds au niveau des produits sont faibles, l'accumulation de ces éléments peut présenter des dangers pour la santé du consommateur suite à leurs effets toxiques liés à leur ingestion à long terme.

Actuellement, une démarche d'évaluation de la qualité toxicologique et hydrologique des aliments est en projet de normalisation par LIMANOR. Elle suppose un chaînage méthodologique rigoureux, qui sera suffisamment documenté pour que les opérateurs économiques du secteur puissent facilement se l'approprier.

Références bibliographiques :

- **Béranger., Ch. 1912.** Métallurgie des métaux autres que le Fer. **Deuxième édition**
Livre Eug Prost :
- **Boulkrah Hafida, (2008).** Thèse de Doctorat : Etude Comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants.
- **ECHCHAIB LAMYAA (2010)** La contamination des céréales infantiles par les métaux lourds : (Pb et Cd).
- **EDDAFE ZHOUR (2014)** Etude de la contamination des jus de fruits commercialisés au Maroc par le plomb.
- **GAUTHIER CHAPELLE (2013).** L'incidence des pollutions urbaines sur les productions alimentaires en ville. l'Institut Bruxellois de Gestion de l'Environnement
- **GERARD MIQUEL M. 2001** Rapport d'information n° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. tech.
- **GHEZRI, F. (2014)** Généralités sur les ML et leurs effets sur l'environnement- La débutance prématurée causée par les infections intra-amoniatiques.
- **MATIAS MIGUEL SALVANEDY ARANGUREN (2009).** Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du val de Milluni par des déchets minniers. Approches géochimiques minéralogiques et hydrochimiques.
- **World Health Organization.** 2001. Cadmium- Environmental Health criteria 221, World Health Organization 2001

Annexes :

Annexe 1 :

I/ Nettoyage du matériel pour la détermination des métaux traces (Laboratoire d'étude de l'Environnement Marine, Agence Internationale d'Energie Atomique)

I.1/ Réactifs :

- HNO₃ (65% pour analyse, ISO, Merck)
- Détergent spécial de laboratoire
- Eau bidistillée

I.2/ Procédure :

- Laisser tremper le matériel toute une nuit dans une solution de savon (2% dans l'eau du robinet) dans un bac en plastique
- Rincer abondamment d'abord avec de l'eau du robinet, puis avec de l'eau bidistillée
- Laisser tremper le matériel dans une solution d'acide nitrique 10% (v/v) pendant au moins 6 jours à température ambiante.
- Rincer abondamment avec de l'eau bidistillée (au moins 4 fois)
- Mettre le matériel à sécher
- Stocker le matériel dans des sacs en polyéthylène fermés hermétiquement, pour prévenir le risque de contamination.

Annexe 2 :

Tableau 4 : Tableau descriptif des masses de différents échantillons traités en g.

| Echantillon | Masse en (g) |
|--------------------|---------------------|
| Courgettes | 5.0133 |
| Tomate cerise | 5.0139 |
| Pomme de terre | 5.0150 |
| Kiwi | 5.0040 |
| Pomme | 5.0155 |
| Fraise | 5.0119 |

Tableau 5 : Teneurs en Pb dans les différents échantillons présentés en ug/l.

| Courges | T, Cerise | P, Terre | Kiwi | Pomme | Fraise | Blanc |
|----------------|------------------|-----------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
| 0,23 | 0,83 | 0,161 | 0,24 | 0,53 | 0,162 | 0,016 |

Tableau 6 : Teneurs en cd dans les différents échantillons présentés en ug/l.

| Courges | T, Cerise | P, Terre | Kiwi | Pomme | Fraise | Blanc |
|----------------|------------------|-----------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
| 0,0776 | 0,1386 | 0,079 | 0,0501 | 0,006 | 0,282 | 0,0006 |

Annexe 3 :

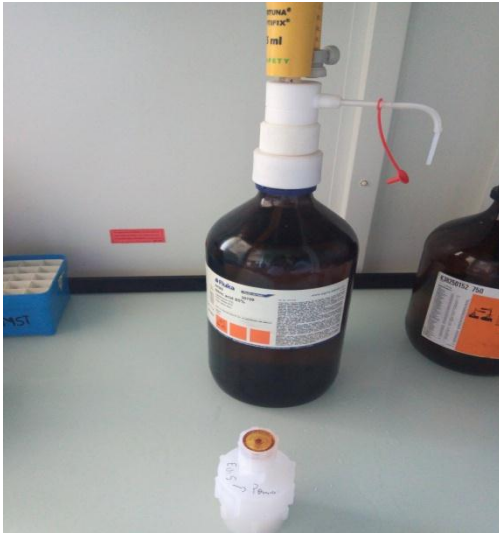
Tableau 7 : Concentration des échantillons traités en Pb, avec leur moyenne et la norme, en mg/kg.

| Courges | T, Cerise | P, Terre | Kiwi | Pomme | Fraise | Norme |
|----------------|------------------|-----------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
| 0,00146 | 0,004138 | 0,000797 | 0,00117 | 0,00264 | 0,0007981 | 0,1 |

Tableau 8 : Concentration des échantillons traités en cd, avec leur moyenne et la norme, en mg/kg.

| Courges | T. cerise | P. terre | kiwi | Pomme | Fraise | Norme |
|----------------|------------------|-----------------|-------------|--------------|---------------|--------------|
| 0,000388 | 0,000692 | 0,000393 | 0,00025 | 0,00003 | 0,00014 | 0,05 |

Annexe 4 :



Acide nitrique HNO_3 pour la prédigestion



Fermeture des bombes en téflon avec une pince

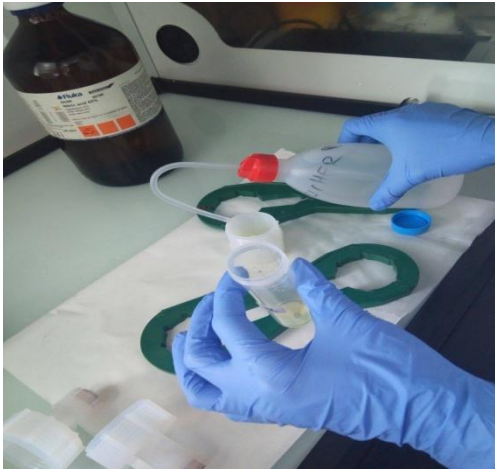


Préparation de l'échantillon



Balance électrique

Annexe 5 :



La dilution de l'échantillon



Type d'échantillon



Renvoie de l'échantillon de la bombe en téflon au tube en polyéthylène pour l'analyse.

Annexe 6 :



Spectrophotométrie d'absorption atomique type four à graphique.



Bain de Sable pour la minéralisation