

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche
Scientifique

17540.751

Université de Guelma

Faculté de Mathématiques, de l'Informatique et des Sciences de la
Matière

Département des Sciences de la Matière

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} Année Master LMD

751



Spécialité : CHIMIE PHYSIQUE ET ANALYTIQUE

Présenté par :

AMMARI Halima et CHELBAB Mouna

DOSAGE DES ELEMENTS TOXIQUES DANS LES VIANDES

Sous la direction de :

Mme Dr Amira-Guebailia H.

Mme Naït Merzoug A.

Juin 2011



RESUME

Très peu de données sont présentes sur le taux des éléments trace dans les viandes consommées en Algérie, dans le sol et dans les eaux. L'objectif du travail présenté dans ce mémoire est l'analyse quantitative de différentes variétés de viande pour leur teneur en des éléments qui ont un double effet. Indispensable au bon fonctionnement de l'organisme à de faibles doses (oligoéléments, se, co, as) et toxiques voire très toxiques, passé un certain seuil. En plus du cadmium considéré non indispensable mais toxique pour l'organisme.

Nous avons voulu doser le maximum d'éléments traces dans le maximum d'échantillons de viande. Effectivement, nous avons travaillé sur la viande, le foie et le gésier de poulet, le foie et le gésier de dinde, le rein, le foie, et le poumon de mouton, le mouton, le poumon, le foie, le rein et le cerveau de vache (tous ces échantillons sont collectés de la ville de Guelma) en plus de la viande de dinde et bovine de la région de Souk Ahras .

Tous ces échantillons ont été soumis un séchage permettant de déterminer la teneur en eau des divers échantillons suivi d'une calcination pour enlever la matière organique de ces viandes.

La spectroscopie d'absorption atomique (SAA) a été utilisée pour doser les deux éléments arsenic et cadmium dans six échantillons préparés qui sont, la viande , le foie et le poumon de mouton, la viande et le foie de boeuf, et la viande de poulet.

Remerciements

Remerciements

Nous remercions tous ceux qui ont contribué à la réalisation de ce mémoire de fin d'études pour l'obtention du Master particulièrement nos deux encadreurs Mmes Amira-Guebailia.H et Nait-Merzoug A. (Enseignante au centre Universitaire de Souk Ahras) pour leur disponibilité, leur compétence, leur aide sans limite, leur compréhension et leur patience. Merci pour toute cette peine que vous vous êtes donnée pour chercher des appareils d'analyses sophistiquées pour nos échantillons.

Merci à Mme Nait-Merzoug Assia pour les nombreuses heures qu'elle a passées avec nous au laboratoire au département de chimie du Centre Universitaire de S/Ahras.

Merci Madame Amira-Guebailia.H pour la correction minutieuse de notre mémoire et pour nous apprendre les techniques de rédaction.

Merci à toi, notre camarade Arfa pour ton aide.

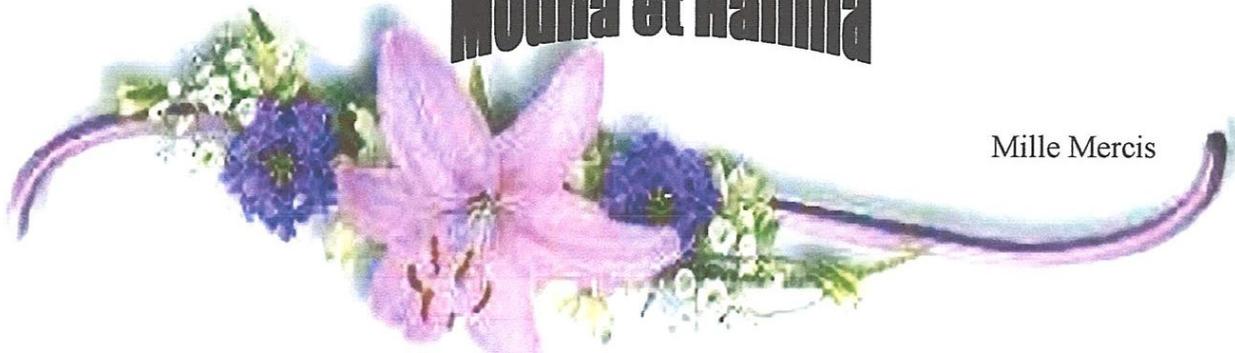
Nous remercions également Mr le chef de département de chimie du centre Universitaire de Souk Ahras Mr Sellami, pour nous avoir facilité l'accès au laboratoire de chimie et pour son aide.

Nos remerciements vont aussi au corps professoral de l'université de Guelma qui a contribué à notre formation et le corps administratif, Mr le chef de département Pr Khatmi et Mme Madi.

Merci à nos familles ont suivi avec attention notre parcours au fur et à mesure de notre scolarité. J'espère qu'ils seront fiers de nous.

Mouna et Halima

Mille Mercis



Dédicaces

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A ma mère qui joue une rôle principale dans ma vie pour ses sacrifices et l'affectation quelle m'a apportée et par sagesse elle a toujours au m'encourager, m'orienté, a faire le bien que notre mémoire « maman merci pour tous ces conseil et ton aide tu as toujours m'orienté dans le droit chemin »

A mes chères sœurs

À mes chers frères :Karim

A mon cher époux « MAWLOUD » sons oublier ma belle mère

« MALIKA ».

A tout LA famille ASSASLA

A tous mes amis, surtout :

mon binôme MOUNA qui a fait un effort pour réalisé ce modeste travail.

Halima



Dédicace

Je dédie et ouvre ce modeste travail
A ma mère et à mon père qui ont éclairé ma route
par leurs compréhension, leurs sacrifices et leurs
affection ainsi que leur soutien moral et matériel

A mes chères sœurs RANIA et HADIL
À mon cher frère SEIF EDDINE

A tout LA famille CHELBAB

A tous mes amis, surtout MADJER, NADJIBA, HAIZIA,

AMINA, MOUHAMED AMINE, MOUHAMED

et mon binôme HALIMA qui a fait un effort pour
réalisé ce modeste travail.

Mouna



SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE

Chapitre 1 SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Définition du sélénium.....	1
1.2 Définition du cadmium	1
1.3 Définition de l'arsenic	2
1.4 Définition cobalt	3
2. LES EFFETS BÉNÉFIQUES ET MALEFIQUES DES ÉLÉMENTS (se, as, co, cd)	4
2.1 Toxicité des éléments	4
2.1.1 Toxicologie, écotoxicologie de sélénium	4
a) Effets environnementaux	4
b) Seuil de toxicité.....	5
c) Cycle et toxicité du sélénium.....	5
2.1.2 Toxicité et toxicologie du cadmium	6
2.1.3 Toxicologie et Écotoxicologie de l'arsenic.....	7
2.1.4 Toxicité et écotoxicité de cobalt.....	9
a) Dans les écosystèmes.....	10
b) Chez l'Homme	10
3. SOURCES DES ÉLÉMENTS TOXIQUES (se, as, co, cd).....	11
3.1 les sources du sélénium.....	11

a) les propriétés du Sélénium	13
b) Dose toxique et risques en cas d'excès de prise de Sélénium.....	13
c) Cas de carences en sélénium.....	13
3.2 Les sources de l'arsenic.....	13
3.3 Les sources de cobalt,.....	14
a) Sources environnementales.....	14
b) Sources naturelles	14
c) Sources anthropiques	14
d) les propriétés du Cobalt	14
e) Risques courus en cas de carences en Cobalt.....	15
3.4 Les source de cadmuim.....	15
a) Sources d'exposition.....	15
4. METHODES D'ANALYSE DES OLIGO-ELEMENTS.....	16
Chapitre 2 MATERIELS ET METHODES	
2.1 Région de collection de la viande.....	17
2.2 Définition de la viande.....	17
2.3 Paramètre d'analyse.....	19
2.3.1 Séchage.....	19
a) Détermination de la teneur en eau.....	19
Matériel.....	20
- Protocole	21

2.3.2 Calcination.....	22
a) Détermination de la matière organique.....	22
-Matériel.....	22
-Protocole.....	22
b) Détermination de la matière minérale.....	22
2.3.3 Minéralisation.....	23
-Matériels et réactifs	23
a) Minéralisation à froid.....	23
b) Minéralisation a chaud.....	23
 Chapitre 3 Spectroscopie d'absorption atomique.	
3.1 Définition.....	26
3.2 Principe.....	26
3.3 La loi d'absorption en absorption atomique.....	27
3.4 Dispositif expérimental.....	28
*La lampe à cathode creuse.....	29
*Le nébuliseur.....	29
*La flamme-atomisation.....	30
3.5 Quelques application de l'AAS.....	30
 Chapitre 4 Résultats et discussions.	
4.1 Teneur en eau.....	32
4.2 Teneur en résidus secs.....	33
4.3 Teneur en matière organique.....	34
4.4 Teneur en matière minérale.....	35

4.5 Teneur en Cadmuim et en Arsenic détermination par SAA.....36

Conclusion.

Références bibliographiques.

Listes des figures

Figure (1.1) : Sélénium noir, gris et rouge.....	1
Figure (1.2) : Cadmium.....	2
Figure (1.3) : Arsenic natif.....	3
Figure (1.4): Verre teinté de bleu par du cobalt.....	4
Figure (1.5) : Cycle environnemental du sélénium adapté de Haygarth et al.	11
Figure (1.6): Sélénium dans les organismes aquatiques.....	12
Figure (1.7) : Arsenic.....	13
Figure (1.8) : Une des formes possibles du minerai de cobalt.....	14
Figure (2.1) , Viande bovine séchée.....	20
Figure (2.2) : Four à moufle.....	22
Figure (2.3) : Minéralisateur (Degisteur).....	23
Figure (3.1) : Appareillage de SAA.....	28
Figure (3.2) : Photo de l'appareil de SAA.....	29
Figure (4.1) : Courbe de variation de la teneur en eau.....	33
Figure (4.2) : Courbe de variation des résidus secs	34
Figure (4.3) : Courbe de variation de la matière organique.....	35
Figure (4.4) : Courbe de variation de la matière minérale.....	36

Listes des tableaux

Tableau (1.2): Exemples de composés sélénisés inorganiques et organiques.....	12
Tableau (2.1) :Composition globale d'une viande.....	19
Tableau (4.1) : Teneur en eau des échantillons de viande étudiés.....	32
Tableau (4.2) : Teneur des résidus secs des échantillons de viande étudiés.....	33
Tableau (4.3) : Teneur de la matière organique des viandes étudiés.....	34
Tableau (4.4) : Teneur en matière minérale des échantillons de viande étudiés.....	35
Tableau (4.5) : Teneur en Cd et en As de six parmi les échantillons de viande étudiés.....	36

Chapitre 1
SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1 Définition du Sélénium

Le sélénium a été découvert par les chimistes Jöns Jacob Berzélius (1779-1848) et Johan Gottlieb Gahn en 1817 dans la matière subsistant lors de la préparation d'acide sulfurique. Les éléments sélénium et tellure ont été découverts à la même période. Le sélénium est un élément chimique, de la famille des chalcogènes, de symbole Se et de numéro atomique 34. C'est un oligoélément, mais à très faible dose. Il est toxique (voire très toxique sous certaines formes) à des concentrations à peine plus élevées que celles qui en font un oligoélément indispensable.



Figure (1.1): Sélénium noir, gris et rouge

La masse molaire du sélénium élémentaire est de $78,96 \text{ g.mol}^{-1}$. Ses températures de fusion et d'ébullition sont respectivement de $217 \text{ }^\circ\text{C}$ et $684 \text{ }^\circ\text{C}$.

A température ambiante, il se présente sous forme solide, stable, insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels. Il existe sous différentes formes physiques : une forme amorphe rouge ou noire et une forme cristalline rouge ou grise.

1.2 Définition du Cadmium

Le cadmium fut découvert en 1809 par Magnus Martin af Pontin, mais c'est en 1817 que l'Allemand Friedrich Stromeyer le prépara pour la première fois. Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48. Le cadmium est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air.

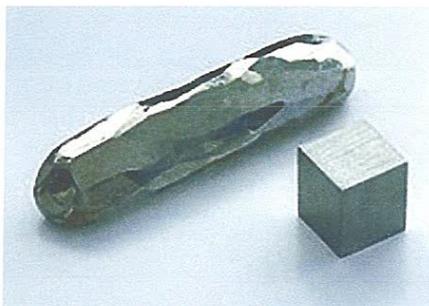


Figure (1.2) : Cadmium

Le cadmium est un métal blanc argenté ayant des propriétés physiques proches de celle du zinc. Il fond à 320,9 °C et bout à 767 °C. Lors de l'ébullition du cadmium, il se dégage des vapeurs jaunes toxiques. Sa masse spécifique est de 8 650 kg/m³.

Les propriétés chimiques du cadmium sont semblables à celles du zinc. L'ion cadmium est déplacé par le zinc métallique en solution : il est moins réactif que le zinc. Il s'oxyde très peu à température ambiante et brûle dans l'air en donnant l'oxyde anhydre CdO, insoluble dans un excès d'hydroxyde de sodium. Il réagit avec les acides et les bases. Le cadmium est soluble dans l'acide nitrique dilué et dans les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés et chauds. La masse molaire atomique du Cadmium est de 112,4 g/mol.

1.3 Définition de l'Arsenic

L'arsenic est un élément chimique de la famille des pnictogènes, de symbole As et de numéro atomique 33, présentant des propriétés intermédiaires entre celles des métaux et des métalloïdes. Son nom vient du latin *arsenicum*, tiré du grec *arsenikon*. Le prénom Arsène est tiré de la même racine grecque *arsen*. C'est un métalloïde qui a trois formes allotropiques : jaune, noir et gris

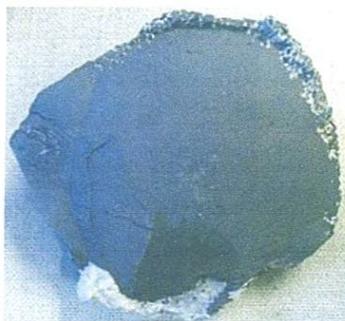


Figure (1.3) : Arsenic natif

L'arsenic est chimiquement très similaire au phosphore qui le précède dans la même famille. L'oxyde arsénieux ou arsenic blanc, improprement appelé arsenic, de formule As_2O_3 , est un poison violent. L'arsénure d'hydrogène ou arsine, de formule AsH_3 , est une substance se vaporisant en un gaz incolore, d'odeur alliagée nauséabonde, très toxique qui a été utilisé comme gaz de combat, notamment lors de la Première Guerre mondiale. Le trioxyde d'arsenic est un poison, néanmoins utilisé en injection à très faibles doses comme médicament anticancéreux¹ pour une forme de leucémie quand elle ne répond pas aux autres produits utilisés pour la chimiothérapie, avec des effets secondaires incluant l'arythmie cardiaque, voire l'arrêt cardiaque entraînant la mort.

1.4 Définition Cobalt

On connaît le cobalt depuis l'antiquité grâce à ses composés qui colorent le verre d'un bleu intense. Jusqu'au XVIII^e siècle, le terme de « cobalt » (même mot que kobold) désigne le minerai contenant cet élément. En 1735, le chimiste suédois Georg Brandt (1694-1768) extrait de ce minerai un « semi-métal » nouveau qu'il nomme « cobalt ». En 1745, il démontre que le cobalt est la cause de la couleur bleue que le minerai de cobalt communique aux verres², alors que l'on attribuait précédemment celle-ci soit au bismuth, soit au fer et à l'arsenic³. Pendant le XIX^e siècle, le bleu cobalt fut produit par la fabrique norvégienne Blaafarveværket (70-80 % de la production mondiale) dirigée par l'industriel prussien Benjamin Wegner. En 1938, John Livingood et Glenn Seaborg découvrirent le cobalt. Le Cobalt est un élément chimique, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 59.



Figure (1.4): Verre teinté de bleu par du cobalt

2. LES EFFETS BENEFIQUES ET MALEFIQUES DES ELEMENTS (se, as, co, cd)

2.1 Toxicité des éléments

2.1.1 Toxicologie, écotoxicologie de selenium

Le sélénium métallique est un élément trace essentiel (qui semble notamment limiter les risques de cancer de la prostate) mais nombre de ses composés sont extrêmement toxiques et sa dose toxique pour l'Homme est très facilement atteignable ($400 \mu\text{g}/\text{jour}$)⁴. Il n'est donc pas recommandé d'en prendre sous forme de supplément alimentaire, mais de consommer des aliments en contenant naturellement (champignons, foie, crustacés...). Il est plus toxique sous forme d'oxyanions séléniate (plus rare) et plus encore sous forme de sélénite (forme soluble, hautement toxique et bio-assimilable du sélénium, qui est la forme du sélénium la plus courante dans l'environnement).

a) Effets environnementaux

Il est présent dans l'environnement et la biomasse sous plusieurs formes chimiques ; sous divers degrés d'oxydation ou même sous des formes complexées dans l'environnement. Hélas la forme sélénite, la plus toxique est aussi la plus fréquente.

Certaines matières résiduelles d'origines industrielles ou agricoles (engrais chimiques) en contiennent des doses suffisantes pour polluer l'environnement où le sélénium peut être bioaccumulé par la chaîne alimentaire. De plus son temps de demi-vie d'élimination dans l'organisme (dépuratation) est long (19 à 42 jours).

Une pollution par le sélénium peut ainsi faire diminuer la biomasse jusqu'à 72% chez certaines espèces de poissons. Il est impératif de maîtriser les techniques d'analyse du

sélénium pour en identifier toutes ses formes lors d'analyse de l'eau⁵, des sols⁶ et de chair (tissus musculaires en général)⁷ pour la santé publique et conjointement celle de l'environnement.

b) Seuil de toxicité

Ils varient dans l'environnement selon le contexte et l'espèce. Un seuil est actuellement établi à environ 3-4 µg/g pour les sédiments, le sol et l'eau⁸. Ce seuil est cependant controversé parce que la toxicité du sélénium varie beaucoup selon sa forme, selon des synergies avec d'autres molécules (thiols ou mercure organique⁹ ou inorganique par exemple⁹) et parce qu'il semble inadapté à la variabilité des espèces et des contextes (exemple : milieu statique (lac) non comparable avec des eaux à fort débit (fleuve, rivière, etc...), de plus la sensibilité variable des espèces testées en laboratoire devrait affecter la détermination des seuils). Chez les poissons, pour leur tissus musculaires, les seuils varient selon la tolérance de l'espèce observée. Des bases permettent de comparer les seuils de toxicités pour quelques poissons et oiseaux étudiés¹⁰.

Pour l'instant la recherche n'a pas été orientée vers la détermination de seuils plus précis, mais des arguments plaident pour des études approfondies¹¹.

c) Cycle et toxicité du sélénium

Certains micro-organismes extrêmophiles contribuant à son cycle biogéochimique lui résistent cependant. C'est par exemple le cas de la bactérie tellurique *Cupriavidus metallidurans* CH34 (anciennement *Ralstonia metallidurans*, fréquemment trouvé dans les sols ou sédiments contaminés par des métaux. Elle se détoxique (et détoxique le sol) en réduisant le sélénite en précipité de sélénium élémentaire insoluble et bien moins toxique). Des radiotoxicologues ont mis en évidence deux voies de réduction du sélénium chez cette bactérie ;

- transformation du sélénite et/ou du séléniate en sélénium organique sous forme de sélénométhionine incluse dans des protéines bactériennes.
- précipitation du sélénite en nanoparticules de sélénium élémentaire (procédé observé pour le sélénite, mais non pour le séléniate).

Du sélénodiglutathion est trouvé chez des bactéries exposées au séléniate en milieu limité en sulfate.

Le séléniate semble être moins bioassimilable : Les bactéries qui y sont exposées en accumulent 25 fois moins que de sélénium lorsqu'elles sont exposées à du sélénite.). Le séléniate pourrait être dégradé par la sulfate perméase ¹².

2.1.2 Toxicité et toxicologie du cadmium

Elle est connue depuis les années 1950. Très toxique sous toutes ses formes (solide, vapeur, sels, composés organiques), le cadmium est l'un des rares éléments n'ayant aucune fonction connue dans le corps humain ou chez l'animal. Il faut éviter son contact avec des aliments.

- Chez l'animal, c'est le rein et le foie qui sont principalement touchés. Certains animaux (équidés en particulier) semblent fortement concentrer le cadmium dans leurs reins, d'autant plus que le cheval (cas le plus courant) est vieux. C'est pourquoi des législations spécifiques peuvent concerner les abats des animaux « *tardivement abattus* », de cheval en particulier¹³.

La teneur moyenne en cadmium des abats d'équidés (cheval, âne, mulet, baudet..) est environ de 10 µg/g de cadmium ¹³. La Dose journalière tolérable temporaire DJTT ayant été fixée à 1 µg.kg⁻¹.J⁻¹, toute commercialisation des abats des équidés tardivement abattus est interdite¹³. Même si ces abats étaient, la seule source de cadmium alimentaire pour les humains, cette interdiction serait justifiée, car une consommation moyenne hebdomadaire de seulement 100 g d'abats, conduit à exposer le consommateur à 1000 µg/semaine, soit pour quelqu'un de 60 kg, plus que le doublement de la DJTT (qui autorise une consommation de 60 µg par jour, soit 420 µg/semaine)¹³.

- Chez l'Homme, il provoque notamment des problèmes rénaux et l'augmentation de la tension. En outre, son inhalation étant dangereuse, des risques potentiels sont à craindre avec les téléphones portables et sans fil. En particulier s'ils sont utilisés peu de temps après chargement (ce qui est moins fréquent avec les portables mais récurrent avec les téléphones sans fil), car les piles ou batteries rechargeables sont alors chaudes et dégagent souvent, même neuves, des vapeurs toxiques en faibles quantités, mais facilement inhalées de par la proximité des voies respiratoires.

Face à ces risques et aux autres contaminations environnementales, les piles NiMH moins polluantes et moins dangereuses pour la santé, vont remplacer à partir de 2008 les piles NiCd au sein de l'Union Européenne.

2.1.3 Toxicologie et Écotoxicologie de l'arsenic

La toxicité de l'arsenic¹⁴ dépend de sa nature chimique : l'arsenic inorganique est plus toxique que l'arsenic organique. Elle dépend de son degré d'oxydation : $As(0) > As(III) > As(V)$ ¹⁵.

L'arsenic a trois effets majeurs au niveau biochimique :

- Il découple la chaîne respiratoire en se substituant au phosphore dans la réaction de formation de l'ATP (adénosine Triphosphate, constituant de l'ADN).
- Les protéines coagulent quand la concentration en arsenic inorganique est forte. réaction arsenic/liens sulfures ou réaction arsenic/site actif.
- L'arsenic se complexe avec les groupes sulfhydryles des enzymes.

L'arsenic sous forme pure, méthylée ou de composé minéral est dangereux même à faible dose, surtout en cas d'exposition répétée.

Dans le cas d'une intoxication aiguë, les symptômes sont immédiats, avec comme signes caractéristiques des vomissements, des douleurs œsophagiennes et abdominales et des diarrhées sanguinolentes.

L'exposition chronique à l'arsenic est un facteur de risque ;

- de cancer du poumon, inscrit à ce titre dans les tableaux de maladies professionnelles.
- de cancer de la peau (en cas d'exposition prolongée),
- de cancer de la vessie
- de cancer du rein.
- d'athérosclérose (notamment de la carotide)¹⁶.

Après une exposition prolongée à l'arsenic, les premières modifications concernent généralement la peau de par un changement de la pigmentation. Le cancer survient plus

tardivement et peut mettre plus de 10 ans à apparaître. L'absorption d'arsenic par la peau ne présente pas de risque pour la santé¹⁷.

L'arsenic est souvent employé comme poison, Certains chercheurs supposent que Napoléon I^{er} aurait été empoisonné à l'arsenic, en raison de la forte concentration en arsenic dans ses cheveux (l'arsenic tend à s'accumuler dans cette partie du corps), cependant, l'arsenic était aussi utilisé à cette époque comme agent de conservation, d'où les doutes à propos de cet empoisonnement¹⁷ ; diverses affaires judiciaires ont été liées à l'empoisonnement à l'arsenic.

L'arsenic est dit organique quand il est chimiquement lié au carbone ou à l'hydrogène, inorganique quand il est lié à l'oxygène, au chlore ou au soufre. l'arsenic organique est aussi un ultra oligo-élément essentiel pour l'être humain, le poulet, la chèvre, le porc et quelques autres espèces. Les besoins pour l'homme ont été évalués entre 10 et 20 µg par jour, ils sont largement couverts par l'alimentation^{18,19}. Dans l'environnement, l'arsenic est un polluant s'il est présent en quantités trop importantes, parfois de manière naturelle (au Bangladesh par exemple). Une bactérie (GFAJ-1) vivant dans des conditions létales (la seule connue pour ce faire) peut intégrer l'arsenic dans son organisme (y compris dans son ADN) à la place du phosphore qui est son proche voisin dans le tableau de Mendeleiev. Elle a été découverte par la NASA en 2010²⁰. La plupart du temps sa présence à forte dose dans les sédiments ou le sol a une origine industrielle. Il s'agit parfois d'une séquelle de guerre. On a ainsi trouvé en Belgique en plein champ en lisière d'une zone forestière un site très pollué par le démantèlement après-guerre de munitions chimiques²¹. De même a-t-on trouvé jusqu'à plus de 100 g·kg⁻¹ d'arsenic dans le sol et jusqu'à plus de 1 000 µg·l⁻¹ en pleine forêt de Verdun sur un ancien site de démantèlement de munitions de la Première Guerre mondiale. Une entreprise y avait brûlé durant la reconstruction le contenu chimique de plus de 200 000 obus chimiques allemands contenant notamment du chlorure de diphenylarsine et du cyanure de diphenylarsine²².

À Löcknitz, Allemagne, où persiste dans le sol une pollution qui est une séquelle de toxiques de combat arséniés manipulés durant la Seconde Guerre mondiale, des chercheurs ont montré que certaines plantes peuvent absorber des quantités significatives d'arsenic sans en mourir, pouvant ensuite contaminer le gibier ou le bétail. C'est le cas par exemple de la houlque laineuse (*Holcus lanatus* L.), une herbacée commune en Europe. Sur ce même site,

des champignons prélevés sur des sols fortement contaminés ont montré des teneurs de 0,12 mg/kg²³.

Dans le sol, l'écotoxicité de l'arsenic semble pouvoir être réduite par une forte teneur en oxyde de fer ou un apport de zéolite associés à un apport important en matière organique du sol²⁴.

Un ajout de compost amendé avec de la zéolite et/ou d'oxyde de fer (jusqu'à 20% p/p) a été testé sur un sol fortement contaminé par l'arsenic (34 470 mg/kg de sol). La biodisponibilité de l'arsenic a ensuite été déterminée selon le taux d'arsenic absorbé par du ray-grass (*Lolium perenne* L.) récolté sur ce sol (cultivé sous serre). Les taux d'arsenic dans le ray-grass ont ainsi été réduits à 2 mg/kg (poids sec) que ce soit avec 15% de compost comprenant 5% d'oxyde de fer ou avec 15 % de compost enrichi de 5% de zéolite. Dans les deux cas, les plantes ont absorbé moins de 0,01% de la teneur totale en arsenic du sol. Dans le sol enrichi en ces composts, la fraction soluble de l'arsenic a été réduite de 10 à 37% et l'arsenic s'est redistribué principalement dans la matrice de fer et d'oxygène des échantillons traités²⁴.

2.1.4 Toxicité et écotoxicité de cobalt

A dose infime, c'est un oligoélément (présent dans la vitamine B 12, et utilisé contre l'anémie, car favorisant les globules rouges). Sa toxicité est cependant supposée depuis longtemps ; le mot cobalt provenant d'ailleurs de l'allemand *cobalt* ou *kobold* ; un esprit maléfique qui hantait les mines dans la tradition germanique. Le métal aurait été ainsi nommé par les mineurs qui en éprouvaient la toxicité (de plus, il dévalorisait ou dégradait les autres éléments minés comme le nickel).

Sa toxicité peut être double, due à ses propriétés chimiques et/ou radiotoxiques de ses isotopes radioactifs dont le cobalt 60, utilisés pour la recherche et en médecine nucléaire, par exemple sous forme d'aiguilles pour tuer des cellules cancéreuses.

Il peut agir en synergie avec d'autres métaux qui l'accompagnent souvent dans la nature (arsenic, et moindrement cuivre, nickel, manganèse).

a) Dans les écosystèmes

Le cobalt a été peu tracé dans les environnements aquatiques. Selon Ifremer, on en trouve de 1 à 5 ng.L⁻¹ en mer et les fleuves pollués en amont des quantités significatives (de 200 ng.L⁻¹ ont été mesurées à faible salinité dans la Seine et son estuaire). La chair des bivalves en contient ; par exemple de 3 à 3,5 mg.kg⁻¹ (poids sec) en hiver et de 0,8 à 1,2 mg.kg⁻¹ en été chez des moules du Devon en 1977 et 1978. Des huîtres du lagon de Navachiste au Mexique en contenaient de 0,3 à 1,9 mg.kg⁻¹ (p.s.) en 1991²⁵. La moule zébrée (moule d'eau douce) peut aussi en accumuler d'importantes quantités dans sa coquille.

Sa toxicité varie selon les organismes, les individus, le contexte et l'espèce chimique considérée (cobalt pur, en nanoparticule, cobalt II ou cobalt III, radioactif ou non, ou encore sels organiques et/ou inorganiques). Sa toxicité et sa mobilité pour les plantes et animaux augmentent avec l'acidité du sol. Les pluies acides peuvent en accentuer la mobilité et la biodisponibilité, avec risque de bioaccumulation et bioturbation par certaines plantes, champignons et animaux.

b) Chez l'Homme

L'exposition au cobalt peut induire des affections pulmonaires (difficultés respiratoires évoluant éventuellement en asthme, ou pneumonie chez des travailleurs ayant respiré un air chargé en cobalt). Dans les années 60, certaines brasseries ajoutaient du cobalt dans leurs bières pour en stabiliser la mousse, ce qui a provoqué chez de grands buveurs de bière des nausées, vomissements et graves affections cardiaques. On n'a toutefois pas noté d'affections cardiaques chez les anémiques et femmes enceintes ayant été médicamentés au cobalt, mais des anomalies fœtales sont provoquées chez des animaux exposés en laboratoire à des taux élevés de cobalt lors de la grossesse.

Il est classé comme "**cancérogène possible**" par le Centre international de recherche sur le cancer ; car il provoque un cancer lorsqu'il est introduit dans un muscle ou sous la peau, mais il ne semble pas être cancérogène lorsqu'il est inhalé par les animaux exposés à l'air, la nourriture ou l'eau.

Ce risque pourrait augmenter s'il s'agit de nanoparticules, mais il ne semble pas avoir fait l'objet de recherches.

3. SOURCES DES ELEMENTS TOXIQUES (Se, As, Co, Cd)

Les oligo-éléments sont des composés chimiques qui sont exigés, habituellement en quantité minuscule, pour la croissance, le développement et la physiologie des plantes et des animaux.

3.1 les sources du sélénium

A côté des grenons de sélénium aux propriétés pharmacodynamiques, on considère généralement que les denrées d'origine animale (attention, une alimentation riche en graisses est pauvre en sélénium) sont parmi les plus riches en sélénium. Les technologies alimentaires entraînent malheureusement de fortes pertes de sélénium. Le riz entier contient 15x plus de sélénium que le riz poli, le pain complet 2x plus que le pain blanc, et l'adjonction réglementaire de sélénium aux aliments de base contribuerait probablement à diminuer le pourcentage des cancers.

Si le corps humain ne contient que 12-15 mg de sélénium, cette faible concentration exerce toutefois une activité intense. L'expérimentation animale a permis d'établir par comparaison que le besoin quotidien de l'homme en sélénium s'élève à 0,03 mg.

Céréales complètes, (graines de sésame, maïs entier, blé entier, seigle entier, orge non décortiquée, avoine non décortiquée), oignon, ail séché, légumineuses, asperges, œufs, noix de coco, viande rouge (foie), poisson, levure de bière contiennent tous du sélénium.

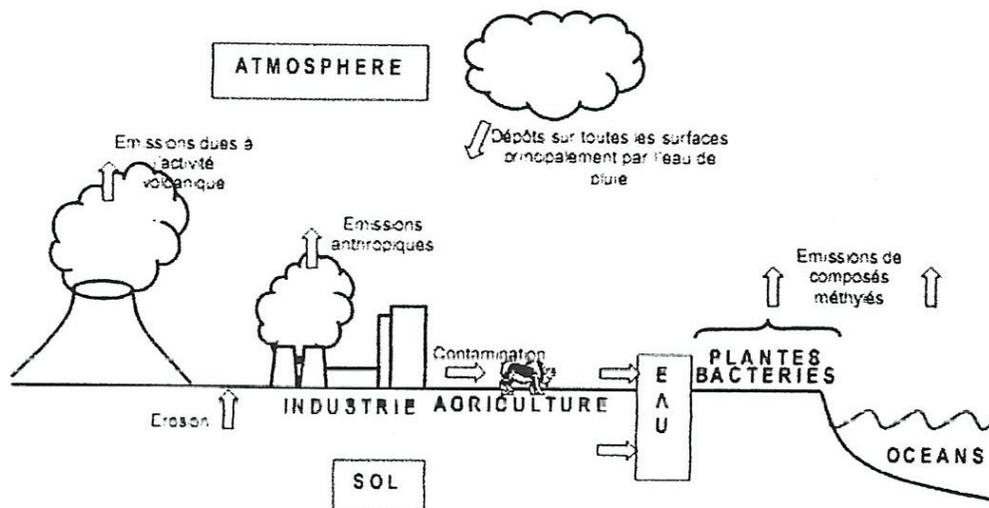


Figure (1.5) : Cycle environnemental du sélénium adapté de Haygarth et al.

Tableau (1.1): Exemples de composés sélénés inorganiques et organiques

Dénomination	Formule chimique	Etat d'oxydation	Abréviation
Composés inorganiques			
Sélénite	$H_2SeO_3, HSeO_3, SeO_3^{2-}$	+IV	
Séléniate	$H_2SeO_4, HSeO_4, SeO_4^{2-}$	+VI	
Dioxyde de sélénium = anhydride sélénieux	SeO_2	+ IV	
Séléniure d'hydrogène = hydruure de sélénium	H_2Se, HSe, Se^{2-}	-II	
Séléniure de métaux = séléniure inorganique	MSe		
Composés organiques			
Sélénométhionine	$CH_3-Se-(CH_2)_2-CH-NH_2$	-II	Se-Met
Homologue de la méthionine (acide aminé soufré)	$\begin{array}{c} \\ COOH \end{array}$		
Sélénocystéine	$H-Se-CH-NH_2$	-II	Se-Cys
Homologue de la cystéine (acide aminé soufré)	$\begin{array}{c} \\ COOH \end{array}$		
Diméthylséléniure	$CH_3-Se-CH_3$	-II	DMSe
Diméthylséléniate	$CH_3-Se-Se-CH_3$	-II	DMDSe
Ion triméthylsélénium	$(CH_3)_3Se^+$	-II	TMSe

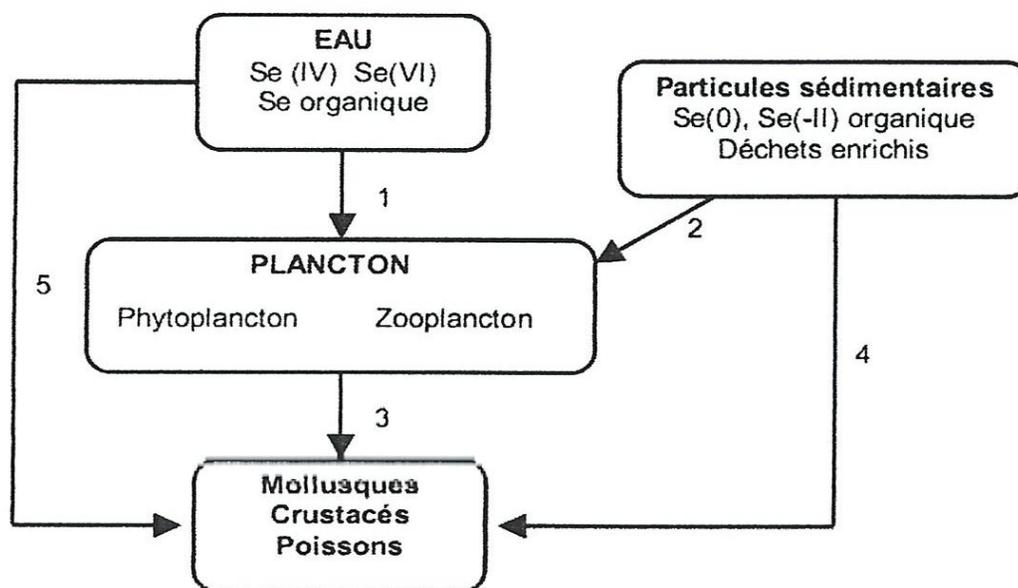


Figure (1.6): Sélénium dans les organismes aquatiques

a) les propriétés du Sélénium

- Oligo-élément permettant de lutter contre les radicaux libres
- Protection des membranes cellulaires
- Défense immunitaire
- Coagulation du sang

b) Dose toxique et risques en cas d'excès de prise de Sélénium

- Lésions de la peau et du cuir chevelu
- Convulsion, paralysie, troubles nerveux
- Haleine sentant l'ail

c) Cas de carences en sélénium

La quantité de sélénium dans les aliments dépend de la richesse du sol. Les personnes vivant dans des régions pauvres en sélénium sont plus sensibles que les autres au cancer et aux maladies cardiovasculaires, anémie, atteintes cardiaques, infections.

3. 2 LES SOURCES DE L'ARSENIC

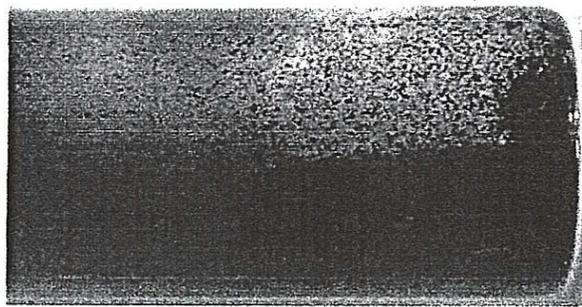


Figure (1.7) : Arsenic

L'Arsenic intervient dans le processus d'oxydoréduction. En doses infimes, il stimule le système immunitaire, l'appétit et c'est un tonique du système nerveux. Besoins journaliers : 10 µg. Choux, cresson, laituc, ail, germe de blé, épinard, coquillages, crustacés et dans certaines eaux minérales ; Céréale complète, légume feuille et racine, poisson et crustacé, viande, eau minérale, vin sont les sources de l'arsenic. Les carences en arsenic sont très rares et il est toxique à forte dose.

3.3 LES SOURCES DE COBALT

a) Sources environnementales



Figure (1.8) : Une des formes possibles du minerai de cobalt

b) Sources naturelles

Sols, érosion, volcans, eau de mer et feux de forêt. Le taux moyen dans le sol, dans le monde est de huit ppm (parties par million), mais variant de presque zéro à 6 450 ppm voire plus à proximité de mines (En Ontario, 16 et 17 ppm de cobalt ont été mesurés respectivement dans des parcs ruraux et de vieux parcs urbains¹⁷)

c) Sources anthropiques

Eau, air et sol, et écosystèmes sont pollués par les mines et l'industrie du cobalt, les fumées des incinérateurs et issues de la combustion du charbon et du pétrole qui en contiennent une faible proportion, de même que les gaz d'échappement des véhicules et avions. Des contaminations accidentelles surviennent parfois (ex : 61 boutons d'ascenseurs suisse, d'origine française (produits avec un acier indien contaminé par du cobalt radioactif), émettaient environ 7000 bq chacun ; le transport de 14 de ces boutons suffisait à imposer d'appliquer l'accord européen relatif au transport international des marchandises dangereuses par route (ADR)¹⁸.

d) les propriétés du Cobalt

Oligo -élément permettant le métabolisme des protéines

e) Risques courus en cas de carences en Cobalt

- Anémies
- Troubles digestifs
- Troubles neurologiques

3.4 LES SOURCES CADMIUM

a) Sources d'exposition

Le cadmium semble être quantitativement absorbé d'abord par inhalation et moindrement par absorption gastro-intestinale. Il n'est pas absorbé par la peau. En dehors de l'exposition professionnelle, on peut y être exposé *via* :

- la fumées et les poussières perdues par certaines industries (métallurgie, recyclage des batteries au cadmium, engrais phosphorés) ;
- la fumée de cigarette (la source principale de contamination de la population générale) ;
- les engrais phosphorés de synthèse (ou naturels parfois), qui en contiennent beaucoup et qui polluent le sol et les nappes ;
- les effluents et boues d'épuration urbaine et/ou industrielles épandues sur les champs ou en forêt sont des sources parfois importantes de cadmium. Deux cultures expérimentales sur champ suite à un épandage de boues d'épuration ont montré que ces épandages ont conduit à des teneurs proches des maxima autorisés⁹ ;
- certains aliments (dont par exemple les champignons, ou les organes tels le foie et les reins en contiennent souvent des taux supérieurs aux normes parce que ces organes ont pour rôle justement de capter et réduire les concentrations de cadmium circulant dans le système. Le blé et certains végétaux (e.g. épinards) semblent pouvoir l'accumuler plus que d'autres. Certains légumes et les céréales peuvent concentrer le cadmium. Les cultures de céréales sur sols acides favorisent la contamination du grain, avec cependant des différences significatives selon les variétés plantées ; Le cheval en absorbe plus que les autres animaux.
- Les animaux sauvages ne sont pas épargnés, et peuvent être une source d'intoxication pour l'homme. En France, les plans de contrôles récents (2008) n'ont porté que sur un petit nombre d'échantillons ; pour le cadmium, ils montraient que c'est uniquement

dans les viandes de gibier sauvage (7 échantillon de muscle sur 57 dépassaient la norme, ainsi que 9 échantillons de foie sur 56) que des dépassements de normes ont été constatés (non dans le gibier d'élevage)

- les cendres et résidus d'incinération, après combustion d'objets contenant du cadmium (peintures, PVC, etc.) comme colorant, additif ou catalyseur ;
- l'air urbain (niveaux parfois très élevés près des centres de production).

Les lichens, les mousses et les champignons peuvent en accumuler des doses très élevées, voire mortelles, de même que d'autres métaux lourds, faisant de ces espèces de bons indicateurs de l'état de pollution de l'Environnement (quand elles y ont survécu).

4. METHODES D'ANALYSE DES OLIGO-ELEMENTS

- La colorimétrie : peu précise,
- La spectrométrie d'absorption atomique de flamme (FAAS) : très interférée et manque de sensibilité
- La spectrométrie d'absorption atomique avec atomisation électrothermique (GF-AAS). La mesure se base sur l'injection directe de l'échantillon dans un tube graphite, chauffé électriquement avec atomisation électrothermique.
- La génération d'hydrure suivie d'une détection par spectroscopie d'absorption atomique (HG-AAS) ou par fluorescence atomique (HG-AFS (surtout pour l'arsenic)
- La spectrométrie d'émission atomique dans un plasma d'argon (ICP-AES) (voir Torche à plasma)
- La spectrométrie de masse dans un plasma d'argon (ICP-MS)
- Plus récemment, les techniques d'HPLC/UV-Vis et de fluorimétrie ont été utilisées pour la détermination de certains éléments traces dans le sérum sanguin humain. Ces deux techniques nécessitent un complexant qui est le 2,3 Diamino-naphtalène (DAN).

CHAPITRE 2

MATERIELS ET METHODES

2.1 Région de collection de la viande

Notre travail a été effectué sur des viandes collectées de la région de Guelma, et deux seulement de la région de Souk Ahras. Guelma est une Wilaya qui se situe au cœur d'une grande région agricole à 290 m d'altitude, entourée de montagnes (Maouna, Dbegh, Houara) ce qui lui donne le nom de ville assiette, sa région bénéficie d'une grande fertilité grâce notamment à la Seybouse et d'un grand barrage qui assure un vaste périmètre d'irrigation. Ses ressources agricoles et thermales étaient depuis la nuit des temps la fierté de cette localité. Elle occupe aussi une position géographique stratégique, en sa qualité de carrefour dans la région nord-est de l'Algérie, reliant le littoral des Wilayas de Annaba, El Tarf et Skikda, aux régions intérieures telles que les Wilayas de Constantine, Oum El Bouagui et Souk-Ahras. Son climat est humide à sub-humide et la pluviométrie est de 450-600 mm/an.

2.2 Définition de la viande

La viande apporte des protéines, des lipides, des vitamines B et des minéraux tels que le fer, le zinc et le sélénium.

* Les protéines

Elles participent à la construction et à l'entretien de l'organisme. Le rôle des protéines est multiple, elles interviennent dans la croissance, la reproduction, la nutrition, la constitution des muscles, de la peau... La viande est l'une des premières sources de protéines de bonne qualité. Par exemple, pour une femme de 60kg, une portion de 100g de rumsteck grillé couvre 52% de ses apports nutritionnels conseillés en protéines, une escalope de veau (noix) poêlée de 100g couvre 64% de ces apports, et 100g de gigot rôti 48%.

*Les lipides

Ils sont les principaux constituants des matières grasses. Souvent considérés comme simple source d'énergie (1 g de lipides = 9 kcalories), les lipides remplissent d'autres fonctions importantes. Localisés au niveau du tissu sous-cutané, ils jouent un rôle majeur dans la thermorégulation du corps. Les lipides fournissent aussi des vitamines telles que A et D présentes dans le beurre, la crème ou encore la vitamine E, présente dans les huiles végétales... La teneur en lipides des viandes est très variable selon l'espèce et le morceau. En

effet, la plupart des morceaux de bœuf contiennent moins de 6 % de lipides. Le veau, quant à lui, sa contenance varie de 2 à 15 %. L'agneau apporte entre 9 et 25 % de lipides.

***Les minéraux**

Ils interviennent dans différents processus : croissance, entretien, équilibres divers...

Les sels minéraux et oligo-éléments sont apportés par une alimentation diversifiée.

- Le fer entre principalement dans la constitution de l'hémoglobine, qui transporte et échange l'oxygène et le gaz carbonique avec le milieu extérieur. Le fer est impliqué dans des fonctions fondamentales comme le développement cérébral, les capacités physiques, la résistance aux infections... Les aliments les plus riches en fer sont les produits tripiers (boudin, foie, rognons,...), les viandes rouges (bœuf, agneau) et les fruits de mer (moules, huîtres, crevettes).

- Le zinc est indispensable à la croissance et à la défense de l'organisme contre les infections. Il joue également un rôle dans le développement des fonctions cérébrales. Les principales sources alimentaires de zinc sont les viandes, les produits laitiers, les œufs et les légumes secs. Le zinc apporté par les viandes est particulièrement assimilable. De plus, afin de préserver l'assimilation du zinc, il est préférable que le rapport fer/zinc demeure inférieur à 2. La viande de bœuf correspond complètement à ces indications puisque le rapport fer/zinc dans la viande est compris entre 0,3 et 0,7.

- Le sélénium joue un rôle important dans plusieurs fonctions de protection de l'organisme. Il a des effets bénéfiques sur le vieillissement des tissus et des maladies cardiovasculaires. De manière générale, ce sont les aliments riches en protéines qui sont les plus riches en sélénium, c'est-à-dire notamment les viandes.

***Les vitamines**

Les vitamines sont des substances indispensables à la vie. Elles participent à de nombreuses réactions biochimiques dans toutes les cellules du corps. La viande est l'une des premières sources de vitamines du groupe B de notre alimentation.

Tableau (2.1) Composition globale d'une viande

Eau	75-80%
protéines	15-20%
substances azotées non protéiques	1%
lipides	3%
glycogène	1%
sels minéraux	1%

Notre travail a porté sur les types de viande suivants:

Bovine : viande, foie, rein, cerveau, poumon.

Ovine : viande, foie, rein, poumon.

Dinde : viande, foie, gésier.

Poulet : viande, foie, gésier.

Mergez.

2.3 Paramètres d'analyses

2.3.1 Séchage

a) Détermination de la teneur en eau

Le séchage est le plus ancien mode de conservation. Économique, car ne consommant pas d'énergie et ne nécessitant que peu d'équipement, il est toujours utilisé dans de nombreux pays pauvres où les moyens coûteux que représentent réfrigération, congélation ou appertisation dépassent les possibilités financières des habitants.

Le séchage convient particulièrement à la viande bovine mais concerne également la viande de camélidés, d'ovins, de caprins et de gros gibier (antilopes ou cerfs par exemple).

Exposée au grand air, la viande subit une réduction de sa teneur en eau par évaporation dans la zone périphérique suivie par une migration constante de l'eau des couches profondes vers la périphérie ; cette déshydratation réduit le développement des microorganismes. Le

Le premier jour du séchage, le taux d'évaporation est le plus important ; il diminue continuellement les jours suivants et une perte de poids de 60 à 70 % est constatée avec trois ou quatre jours de séchage. Le muscle et le tissu conjonctif se rétractent, les morceaux de viande deviennent plus petits, plus minces et plus durs. La saveur caractéristique de la viande fraîche disparaît au profit d'un arôme particulier à la viande séchée.



Figure (2.1) : Viande bovine séchée

- Matériels

*Des verre de montre.

*Etuve (memmert).

*balance analytique (SCAL TEC , max 220 g, min 0,01 g).

*spatule.

- Protocole de séchage

*Le séchage à l'étuve

Le corps à sécher est placé dans un courant d'air suffisamment chaud et sec. Il s'établit spontanément, entre ce corps et l'air, un écart de température et de pression partielle d'eau tel que le produit absorbe l'air chaud et transfère à l'extérieur l'eau sous forme de vapeur. L'air sert donc à la fois de fluide chauffant et de gaz vecteur pour enlever l'eau (BIMBENET, 1978). L'air entre chaud et sec dans le séchoir et il en ressort humide et moins chaud. Ce type de séchage présente plusieurs avantages :

- il est simple et relativement facile à réaliser ;
- la température de l'enceinte est contrôlable ;
- de plus, la teneur en eau du produit sec est inférieure à 10% et son contrôle est facile ;
- la rapidité et la fiabilité sont aussi des caractéristiques non négligeables.

Néanmoins, il modifie légèrement les qualités organoleptiques de l'aliment. La texture de l'aliment est également modifiée mais le produit est allégé ; ce qui est un avantage pour son transport et son entreposage. La réhydratation du produit est aussi facile (VERNIER, 1987).

*On commence par la viande bovine, on pèse 5g (aliquote) qu'on met dans un creuset (la même procédure est suivie pour les autres types de viande). puis à l'étuve (memmert) à 65°C pendant 72 h, ensuite l'échantillon est fait sortir et laissé se refroidir après quoi on le fait peser. L'échantillon est ensuite replacé dans l'étuve à 105°C pendant 3 h puis retiré, refroidi et pesé une deuxième fois.

Il est encore replacé dans l'étuve à 105°C pendant 30 min, après quoi il est pesé.

- La teneur en eau est calculée par l'équation suivante

$$T_{\text{eau}} = \left(\frac{Y_i - Z_i}{Y_i - X_i} \right) \times 100$$

T_{eau} : Teneur en eau.

Y_i : poids du creuset + poids de viande (5 g).

Z_i : poids constant.

X_i : poids du creuset vide.

2.3 .2 Calcination

a) Détermination de la matière organique

- Matériels

*Des creusets.

*Four a moufle (Nabertherm , more than heat 30-3000°C)



Figure (2.2) : Four à moufle

- protocole de calcination

L'échantillon (creuset) est replacé encore une fois dans le four à moufle à 500°C pendant 8h après quoi les échantillons sont sortis , refroidis et pesés.

- Le calcul de la teneur en matière organique se fait par l'équation :

$$T_{mo} = (P_2 - P_0 / P_1 - P_0) \times 100$$

T_{mo} : teneur en matière organique

P_2 : creuset + résidus de calcination.

P_1 : creuset + échantillon séché.

P_0 : creuset vide.

b) Détermination de la matière minérale

$$T_{mm} = 100 - T_{mo}$$

T_{mm} : teneur en matière minérale.

2.3.3 Minéralisation :

-Matériels et Réactifs

*Réactifs

Acide nitrique 65 % grade analytique.

Acide perchlorique 72 % grade analytique. Hydroxylamine hydrochloride.

Acide chlorhydrique 32 % grade analytique.

Ammoniaque 25 % grade analytique.

Acide éthylène diamine tetraacétique (EDTA).

* Matériels

*Degisteur (Ink jel M.L)

*La haute.

*erlenmeyers.

*becher.

*Des pipettes.



Figure (2 .3) : Minéralisateur (Degisteur)

***Préparation des réactifs**

*HCl 10 % : mettre 312,5 ml d'HCl 32 % dans un ballon de 1l et compléter avec de l'eau.

*HCl 0,1 N : mettre 5 ml HCl 32 % dans un ballon de 500 ml et compléter avec de l'eau.

*NH₄OH 10 % : mettre 400 ml d'ammoniaque 25 % dans un ballon de 1l, préparer une solution suffisamment nouvelle.

*EDTA : Solution A= dissoudre 5,845 g d'EDTA dans 90 ml d'eau distillée. Ajouter ±10 ml d' NH₄OH 10 % jusqu'à dissolution complète de l'acide versénate.

Solution B= dissoudre 12,5 g d'hydroxylamine hydrochloride dans 200 ml d'eau.

Les solutions A et B bien dissoutes, les transférer dans un ballon de 500 ml et compléter par de l'eau distillée.

Il y a deux type de minéralisation :

a) Minéralisation à froid

De chaque variété de viande , on prend 0.5 g qu'on met dans un tube.

- On ajoute quelques pierres ponce dans chaque tube +10 ml HNO₃ 65 % + 4 ml HClO₄.
- On laisse digérer au moins 24 h à froid.

b) Minéralisation à chaud

- Mettre les échantillons sur plaque chauffante, laisser 30 min a 25.
- Augmenter progressivement la température pour arriver à 40 Pendant 10 min et 60 pendant 10 min.
- Laisser à gros bouillons au moins 20 min .
- Augmenter la température de chauffe doucement jusqu'à évaporation de 7-8 ml .Attention risque de débordements.
- Laisser refroidir les échantillons 5 min puis rajouter 10 ml d'HNO₃ à tous les tubes y compris les témoins.
- Laisser les plaques chauffer sur 60 et remettre les échantillons.

•Augmenter doucement le chauffage jusqu'à évaporation totale du HNO_3 et apparition de belles fumées blanches. Terminer le traitement lorsque le milieu est devenu bien clair et lorsque de belles colonnes blanches apparaissent.

•Sortir les tubes et laisser les refroidir.

•Ajouter 1 ml d'eau distillée et 2 ml d' HCl 10 % pour réduire le Se^{-6} en Se^{+4} . certains tubes peuvent représenter une coloration jaune qui partira lors de la remise à feu.

•Mélanger et remettre à bouillir pour 5 min.

•Retirer de la plaque et ajouter 3 ml d'eau distillée.

•Laisser refroidir.

•Ajouter 10 ml d'eau distillée et transvaser aux erlenmeyers, on empêche les grains de ponce de passer.

•Ajouter 10 ml d'EDTA.

•Ajouter l' NH_4OH pour que le PH de la solution soit de 1-2. Le volume à ajouter est de \pm 7 ml pour les témoins et de 6,5 ml pour les échantillons.

•La solution peut être conservée dans cet état.

Chapitre 3

La Spectroscopie d'Absorption Atomique

CHAPITRE 3

LA SPECTROMETRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE

3- 1 Définition

En chimie analytique, la spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique servant à déterminer la concentration de certains métaux dans un échantillon²⁶. En 2010, elle peut servir à mesurer la concentration de plus de 60 métaux différents en solution. Bien que cette technique date du XIX^e siècle, sa forme moderne fut développée dans les années 1950 par des chimistes Australiens, menés par Alan Walsh et travaillant à la *Division of Chemical Physics* du CSIRO à Melbourne²⁷.

La spectrométrie atomique étudie les émissions ou absorptions de lumière par l'atome libre, c'est à dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées.

Les principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique sont :

- o l'émission d'arc ou d'étincelle (analyse qualitative préalable),
- o l'émission de flamme et l'absorption atomique (analyse quantitative des éléments à faibles teneurs).

Dans cette étude, la SAA a été utilisée pour la détermination de la teneur en Arsenic et en cadmium dans six échantillons de viande.

3.2 Principe

Dans son principe, la spectrométrie AAS consiste à vaporiser l'échantillon liquide et à le chauffer à l'aide d'une flamme ou d'un four. En mode flamme, l'équipement peut être utilisé en spectrométrie d'absorption et d'émission. La flamme est dirigée vers une lumière émise par une lampe appropriée émettant les longueurs d'onde caractéristiques de l'élément recherché. En traversant la flamme, les ondes lumineuses

- dont les longueurs d'onde correspondent à l'élément dosé - sont absorbées par les ions excités présents dans la flamme. L'absorption est mesurée à l'aide d'un prisme dispersif et d'une cellule photoélectrique : elle est directement proportionnelle à la concentration de l'élément. Lorsque les atomes d'un élément ont été excités, leur retour à l'état fondamental s'accompagne de l'émission de lumière d'une fréquence F bien définie et propre à cet élément. Le même élément dispersé dans une flamme possède la propriété d'absorber tout rayonnement de même fréquence F . Il en résulte une absorption du rayonnement incident liée à la concentration de l'élément considéré.

En mode flamme, la limite de détection est de l'ordre du ppm. La sensibilité des dosages en mode flamme est limitée par des réactions secondaires (évaporation) et par le temps très court de passage dans la flamme. Pour accroître la sensibilité du dosage, il est nécessaire de réduire ou d'éliminer ces deux facteurs par atomisation (Atomisation : le produit est placé dans un petit tube en graphite traversé par un courant électrique l'amenant à très haute température permettant d'atomiser l'élément). Celle-ci est réalisée dans un four graphite d'un volume réduit sous atmosphère inerte. La limite de détection est alors de l'ordre du ppb.

L'AAS permet de doser, en mode flamme et au four graphite, les éléments suivants : Na, K, Ca, Mg, Mn, Fe, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Co, Zn, As, Ces dosages ont supporté plusieurs études sur le fonctionnement des sols, la caractérisation d'échantillons liquides (solution du sol, eaux de rivière et marines) et le comportement d'éléments traces métalliques dans les sols et les estuaires.

3.3 La loi d'absorption en absorption atomique

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique a , au trajet optique b et à la concentration c .

$$A = abc$$

où

$$A = \log I_0/I$$

I = intensité après absorption par les atomes

I_0 = intensité initiale de la source lumineuse.

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite. Il est limité pour les faibles concentrations par la limite de détection et pour les fortes concentrations par l'erreur sur la fidélité : à une très forte variation de la concentration correspond une faible variation de l'absorbance. La gamme de dosage est généralement donnée par le constructeur. Elle dépend de la rate de dosage utilisée.

3.4 Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental utilisé en absorption atomique se compose d'une source, la lampe à cathode creuse ①, d'un brûleur et un nébuliseur ②, d'un monochromateur ③ et d'un détecteur ④ relié à un amplificateur et un dispositif d'acquisition.

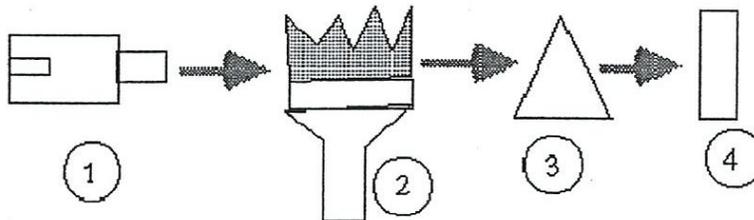


Figure (3.1) : Appareillage de SAA

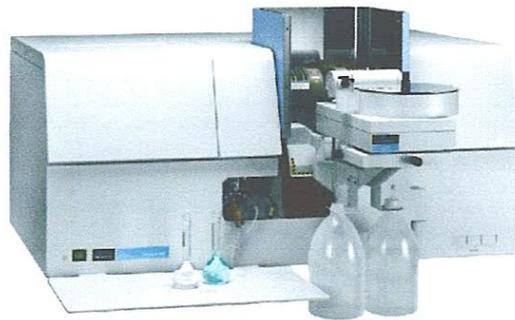


Figure (3.2) : Photo de l'appareil de SAA

- **La lampe à cathode creuse**

La lampe à cathode creuse est constituée par une enveloppe de verre scellée et pourvue d'une fenêtre en verre ou en quartz contenant une cathode creuse cylindrique et une anode. La cathode est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé à l'intérieur de l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon) sous une pression de quelques mm de Hg.

Lorsqu'on applique une différence de potentiel de quelques centaines de volts entre les deux électrodes, une décharge s'établit. Le gaz rare est alors ionisé et ces ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci. Ces atomes sont donc libres et sont excités par chocs : il y a émission atomique de l'élément constituant la cathode creuse.

La particularité du rayonnement ainsi émis est qu'il est constitué de raies très intenses et très fines.

- **Le nébuliseur**

L'échantillon à analyser est en solution. Celle-ci est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A l'orifice du nébuliseur, du fait de l'éjection d'un gaz à grande vitesse, il se crée une dépression (effet Venturi). La solution d'analyse est alors aspirée dans le capillaire et à la sortie, elle est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre alors dans la chambre de nébulisation dont le

• **La flamme - atomisation**

L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme. Au bout d'un certain parcours au seuil de la flamme, le solvant de la gouttelette est éliminé, il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air acétylène est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments. Sa température est de 2500°C environ. La flamme N₂O/acétylène (protoxyde d'azote) est utilisée pour certains éléments qui forment des oxydes réfractaires particulièrement solides et ne sont pas atomisés par la flamme air/acétylène. A la place d'une flamme, on peut également utiliser un four cylindrique en graphite pour atomiser l'échantillon.

3.5 Quelques applications de l'AAS

La spectrométrie d'absorption atomique permet le dosage de nombreux matériaux inorganiques (roches et minerais, métaux et alliages... Elle est donc très adaptée à l'étude du matériel archéologique. Citons notamment :

- en métallurgie : l'analyse des altérations du bronze, l'effet des produits de nettoyage de l'argent
- l'analyse des constituants majeurs et mineurs de céramiques archéologiques le dosage du Ca, Sr, Zn dans les os
- analyse des éléments traces pour identification des pierres
- la dégradation des verres

L'AAS trouve aussi des applications à l'étude et la conservation des documents graphiques

- dosage des charges minérales dans les papiers, en particulier pour l'étude des méthodes de désacidification dosage des particules métalliques (Cu, Fe...) dans le papier
- La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) constitue un outil privilégié d'analyse en sciences environnementales. Couplée à un four graphite, la spectrométrie AAS autorise le dosage d'éléments majeurs et traces dans divers types de substrats : végétaux, sols, sédiments, roches, aliments, déchets solides, effluents liquides, eaux souterraines, eaux de surface, eaux usées , etc.

Chapitre 4

Résultats et discussions

CHAPITRE 4

RESULTATS ET DISCUSSIONS

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats des analyses que l'on a pu effectuer et qui sont les teneurs d'un métal lourd toxique qui est le Cadmium et d'un métalloïde fortement toxique à l'état minéral (non lié au carbone); l'arsenic dans six échantillons de viande et qui sont : la viande , le foie et le poumon de mouton, la viande et le foie de boeuf, et la viande de poulet.

commençons tout d'abord par la présentation des résultats des teneurs en eau, résidus, matière organique et matière minérale de tous les échantillons de viande étudiés .

4.1 Teneur en eau

Ce sont les résultats issus de l'opération de séchage présentée en chapitre 2.

Tableau (4.1) : Teneur en eau des échantillons de viande étudiés

	Echantillon	Teneur en eau %
1	bovine	69,44
2	ovine	72,03
3	dinde	74,83
4	poulet	75,89
5	Foie de poulet	75,81
6	gésier de poulet	77,32
7	Foie de dinde	74,05
8	gésier dinde	74,58
9	Rein mouton	77,13
10	Foie mouton	70,73
11	Poumon mouton	81,15
12	margez	70,43
13	Poumon vache	77,91
14	Foie vache	72,63
15	Rein vache	79,17
16	Cerveau vache	75,38
17	Dinde de souk ahras	71,26
18	Bovine de souk ahras	70,61

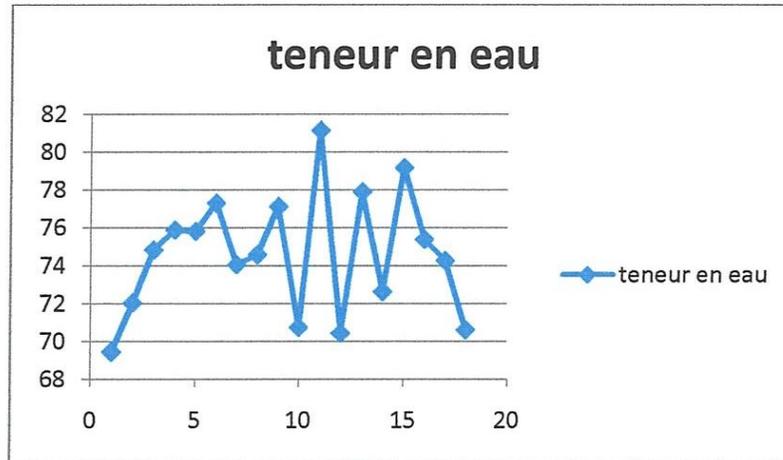


Figure (4.1) : Courbe de variation de la teneur en eau

d'après le tableau (4.1) et la figure (4.1) nous remarquons que la teneur en eau des différents échantillons de viande varie de 69,44(viande bovine) à 81 % (poumon de mouton).

4.2 Teneur en résidus secs

Tableau (4.2) : Teneur des résidus secs des échantillons de viande étudiés

	Echantillon	Résidus secs %
1	bovine	30,55
2	ovine	27,96
3	dinde	25,16
4	poulet	24,10
5	Foie de poulet	24,18
6	gésier de poulet	22,67
7	Foie dinde	25,94
8	gésier dinde	25,41
9	Rein mouton	22,86
10	Foie mouton	29,26
11	Poumon mouton	18,84
12	margez	29,56
13	Poumon vache	22,08
14	Foie vache	27,36
15	Rein vache	20,82
16	Cerveau vache	24,61
17	Dinde de souk ahras	25,73
18	Bovine de souk ahras	29,38

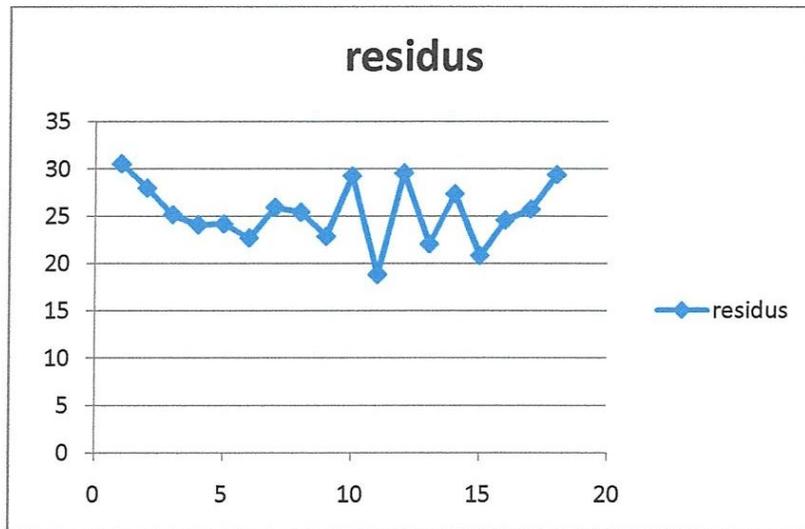


Figure (4.2) : Courbe de variation des résidus secs

La teneur des résidus secs est déduite de celle de l'eau par soustraction, et il est évident que la teneur minimale d'eau correspondrait à la teneur en résidus secs maximale.

4.3 Teneur en matière organique

Tableau (4.3) : Teneur de la matière organique des viandes étudiés

	Echantillon	Teneur en matière organique %
1	bovine	3,14
2	ovine	1,31
3	dinde	2,31
4	poulet	1,50
5	Foie de poulet	3,43
6	gésier de poulet	1,82
7	Foie dinde	3,13
8	gésier dinde	4,03
9	Rein mouton	3,95
10	Foie mouton	2,82
11	Poumon mouton	2,61
12	margez	4,19
13	Poumon vache	2,90
14	Foie vache	1,79
15	Rein vache	0,40
16	Cerveau vache	2,31
17	Dinde de souk ahras	2,20
18	Bovine de souk ahras	1,91

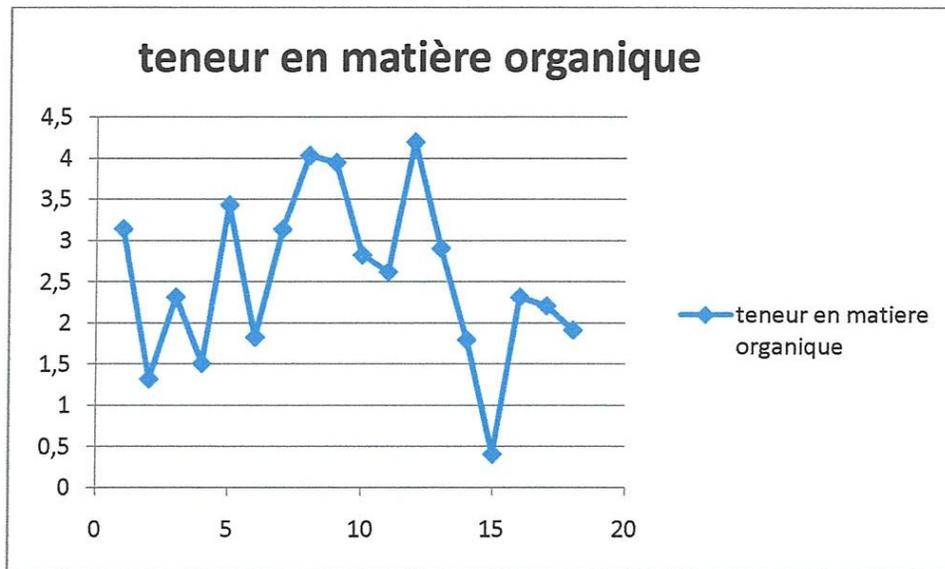


Figure (4.3) : Courbe de variation de la matière organique

La teneur en matière organique varie de 0,4 (rein de vache) à 4% (kinse de dinde).

4.4 Teneur en matière minérale

Tableau (4.4) : Teneur en matière minérale des échantillons de viande étudiés

	Echantillon	Matière minérale %
1	bovine	96,85
2	ovine	98,68
3	dinde	97,68
4	poulet	98,49
5	Foie de poulet	96,56
6	gésier de poulet	98,17
7	Foie dinde	96,86
8	gésier dinde	95,96
9	Rein mouton	96,04
10	Foie mouton	97,17
11	Poumon mouton	97,38
12	marpez	95,80
13	Poumon vache	97,09
14	Foie vache	98,20
15	Rein vache	99,59
16	Cerveau vache	97,68
17	Dinde de souk ahras	97,79
18	Bovine de souk ahras	98,08

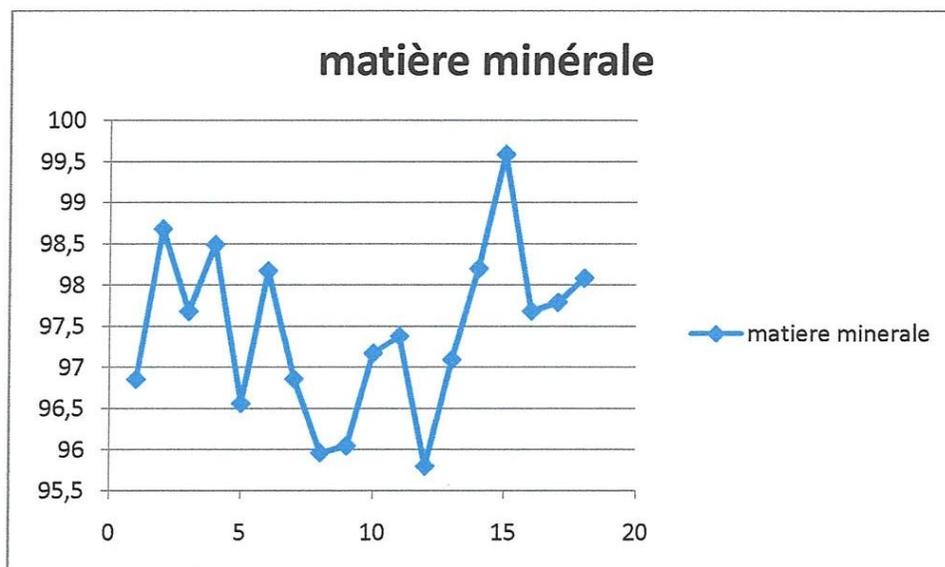


Figure (4.4) : Courbe de variation de la matière minérale

D’après le tableau et la figure (4.3) , la teneur minimale de matière minérale est de 95,96 % alors que la valeur maximale est de 99,59 %.

4.5 Teneur en Cadmium et en Arsenic déterminée par SAA

LA SAA a été utilisée pour déterminer la concentration du Cd et de As dans six échantillons de viande. Les résultats présentés dans le tableau (4.5)

Tableau (4.5) : Teneur en Cd et en As de six parmi les échantillons de viande étudiés

animal	Teneur en Cadmium (µg/g)	Teneur en Arsenic (µg/g)
Mouton	0,03	0,11
Foie de mouton	0,045	0,23
Poumon de mouton	0,049	0,30
bœuf	0,025	0,15
Foie de bœuf	0,033	0,34
poulet	0,02	0,16

Ce tableau montre que les teneurs de Cd dans les différents échantillons varie de 0.02 (poulet) à 0.049 µg/g (poumon de mouton) avec une légère variation entre eux. La spéciation du cadmium (Cd) est plus simple que celle d’autres métaux lourds (Hg, Pb) car il ne possède qu’une seule forme ionique: le cation divalent : Cd⁺⁺, formé par la perte de deux

électrons au niveau de la couche périphérique de l'atome neutre (Cd⁰). Le cadmium à l'état élémentaire (atome) n'est pas toxique pour les organismes vivants mais le devient après transformation (chimique ou biochimique) à l'état d'entité ionisée (chargée positivement), le cation divalent Cd⁺⁺.

cette étude, on est dans le seuil normal de teneur en Cadmium pour les viandes.

La teneur en arsenic, plus élevée que celle du cadmium, varie de 0.11 (viande de mouton) à 0.34 µg/g (foie de boeuf). Les besoins journaliers en arsenic sont de 10 µg. En plus la plupart des aliments contiennent de l'arsenic jusqu'à 7 µg/g (aliment sec) Toutefois, 3 mg d'arsenic par jour pendant 2–3 semaines ont été identifiés comme étant une cause d'intoxication à l'arsenic.

Pour les échantillons de viande étudiés, on est loin du seuil d'intoxication mais aussi comparée à d'autres régions du monde, les teneurs en arsenic et en cadmium sont en parfaite concordance avec les données de la littérature ²⁸. Des études ont montré que l'acide alpha-lipoïque pourrait protéger des teneurs élevées en Arsenic et en Cadmium ²⁹. Alors que la vitamine C pourrait réduire les teneurs en Cadmium et autres éléments traces dans les tissus et le plasma, le NAcetyl Cysteine peut agir par chélation de métaux lourds comme le cadmium, le mercure, le plomb, et peut aider au traitement de l'intoxication par les métaux lourds ³⁰.

Conclusion

Conclusion

Le travail entrepris dans le cadre de mémoire de master porte sur le dosage d'éléments toxiques dans les viandes de la région de Guelma et de souk Ahras.

Nous avons fait une étude bibliographique sur quatre éléments dont la concentration influe beaucoup sur la santé humaine, ainsi que sur les écosystèmes et l'environnement ; ce sont le sélénium, le cadmium, le cobalt et l'arsenic. Nous aurions voulu déterminer les teneurs de ces éléments dans les viandes.

Pour ce faire, Dix huit échantillons ont été sélectionnés et ont été soumis au séchage, à la calcination puis à la minéralisation. les teneurs en eau, en résidus secs, en matière organique et en matière minérale ont été déterminées.

Deux éléments seulement ont pu être dosés par Spectroscopie d'absorption Atomique et ce sont le cadmium considéré uniquement toxique à teneur élevée et l'arsenic est un olégoéléments à faible dose mais toxique à forte dose.

Les teneurs en Cadmium dans 1g varient de 0.02 μg dans la viande de poulet à 0.049 μg dans le poumon de mouton.

La teneur en arsenic, plus élevée que celle du cadmium, varie de 0.11 (viande de mouton) à 0.34 $\mu\text{g}/\text{g}$ (foie de boeuf). Les besoins journaliers en arsenic sont de 10 μg . En plus la plupart des aliments contiennent de l'arsenic jusqu'à 7 $\mu\text{g}/\text{g}$ (aliment sec), l'eau en contient 0.8 μg . Toutefois, 3 mg d'arsenic par jour pendant 2-3 semaines ont été identifiés comme étant une cause d'intoxication à l'arsenic.

Les teneurs trouvées dans cette étude pour le cadmium et l'arsenic sont très proches de celles d'autres pays (Turquie, Iran, France...). Et fort heureusement, on est loin du seuil toxique pour le cadmium venant de la viande. Mais le cadmium a été trouvé dans le tabac, et les fumeurs sont exposés à une valeur moyenne de cadmium de 5 $\mu\text{g}/\text{jour}$, contre les non fumeurs qui sont exposés à 1 $\mu\text{g}/\text{jour}$ dans les mêmes conditions. Le risque de toxicité en cadmium peut donc avoir d'autres sources autre que la viande.

Comme perspective, nous voudrions doser les deux éléments restants sélénium et plomb, heureusement, les solutions peuvent être conservées et le travail pourra être poursuivi ultérieurement.

Références bibliographiques

- 1) E. Pelletier ; Modification de la bioaccumulation du sélénium chez *Mytilus edulis* en présence du mercure organique et inorganique , *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43: 203–210 (1986).
- 2) G. Brandt, *Cobalti nova species examinata et descripta*, *Acta Societatis regiae scientiarum upsaliensis*, 1742 ,33-41. (1748).
- 3) F. Delamare, Saffre, smalt, bleu d'esmail et azur, in *Bleus en poudres, de l'Art à l'Industrie*, Mines Paris, ParisTech, Les Presses: 71-122.2 (2008)
- 4) B. Joachim, *diabetes care*: 30 (2007).
- 5) Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Détermination du sélénium dans les sédiments : méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique après minéralisation et génération d'hydrure : 1-17 (2003).
- 6) Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec, Détermination du sélénium dans les tissus animaux : méthode par spectrophotométrie d'absorption atomique après minéralisation et génération d'hydrure : 1-18 (2003) .
- 7) E. Glattre, A.Mravcova, J. Lener, M. Vobecky, , Egertova, E., and Mysliveckova, M. Study of distribution and interaction of arsenic and selenium in rat thyroid., *Biol. Trace Elem. Res*:49,177–185 (1995) .
- 8) S.J. Hamilton, *Science of the Total Environment*: 326, 1-31 (2004).
- 9) E. Pelletier ; Modification de la bioaccumulation du sélénium chez *Mytilus edulis* en présence du mercure organique et inorganique ; *Can. J. Fish. Aquat. Sci.* 43(1): 203–210 ; doi:10.1139/f86-023 ; CNRC Canada (Résumés anglais et français) (1986).
- 10) S.J. Hamilton, *Science of the Total Environment*: 320, 1-31 (2005).
- 11) A.Tarze, Dauplais M., Grigoras I., Lazard M., Ha Duong N.T., Barbier F., Blanquet S. Plateau P. Extracellular production of hydrogen selenide accounts for thio-assisted toxicity of selenite against *saccharomyces cerevisiae*. *THE JOURNAL OF BIOLOGICAL CHEMISTRY* 282 12, 8759-8767 (2007).
- 12) Laure AVOSCAN (thèse de Doctorat à l'Université de Grenoble « Étude de la résistance de *Cupriavidus metallidurans* CH34 aux oxyanions sélénite et sélémate : accumulation, localisation et transformation du sélénium » CEA de Saclay.
- 13) Cours et corrigé de biotechnologie. partie relative à la toxicité des métaux pour l'Homme (2007).

- 14) Voir les fiches toxicologiques sur les sites de l'INRS [archive] et sur le site de REPTOX [archive].
- 15) Z. Drobna, Jaspers I, Thomas DJ, Styblo M Differential activation of AP-1 in human bladder epithelial cells by inorganic and methylated arsenicals. *The FASEB Journal* 17: 67–69. Lire en ligne [archive] (2003).
- 16) CH. Wang, Jeng JS, Yip PK, Chen CL, Hsu LI, et al. (2002) Biological gradient between long-term arsenic exposure and carotid atherosclerosis. *Circulation* 105: (1804–1809).
- 17) J. Bastien, R. Jeandel, Napoléon à Sainte-Hélène. Étude critique de ses pathologies et des causes de son décès, Éd. Le Publieur, 2005, 220 p.
- 18) Caducee [archive], d'après Nutrition et alimentation de B. Jacotot et J.-C. Le Parco
- 19) Autre estimation : 12 à 25 microgrammes. Doctissimo [archive], d'après Apports nutritionnels conseillés pour la population Française. Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments, 3^e édition, Éd. Tec & Doc
- 20) Science : Author of Controversial Arsenic Paper Speaks [archive]
- 21) B.Tobias ; Preuß Johannes, Environmental remnants of the First World War: Soil contamination of a burning ground for arsenical ammunition. In : *Bulletin of Environmental Contamination & Toxicology* 74, 2005, p. 1045-1052.
- 22) T. Bausinger et al. « Exposure assessment of a burning ground for chemical ammunition on the Great War battlefields of Verdun ». In : *Science of the Total Environment*, 382, 2007, p. 259-271.
- 23) P. Frank-Albert, Müller Gerald, König Peter et al., Arsenakkumulation in Pflanzen. Abschlußbericht AP 120/2. Greifswand, unveröffentlicht, p 60.(1997)
- 24) V. Priya Gadepalle, Sabeha K. Ouki., René Van Herwijnen et Tony Hutchings ; Effects of amended compost on mobility and uptake of arsenic by rye grass in contaminated soil ; *Chemosphere* ; Volume 72, Issue 7, July 2008, Pages 1056-1061 ; doi:10.1016/j.chemosphere:03.048 (2008).
- 25) I.Surveillance du milieu marin, travaux du Réseau National d'Observation de la Qualité du Milieu Marin ; Le RNO : programmes actuels - L'argent, le cobalt, le nickel et le vanadium dans les mollusques du littoral français - Les carottes sédimentaires, mémoire de la contamination ; *Bulletin Ifremer* (2002).
- 26) B.Sperling, Michael: Welz, Bernhard, Atomic Absorption Spectrometry, Weinheim, Wiley-VCH, (ISBN 3-527-28571-7) (1999).

- 27) B.L'vov, V, « Fifty years of atomic absorption spectrometry », dans Journal of Analytical Chemistry, vol. 60, p. 382 (2005).
- 28) K. Aras Namk, O. Yavuz Ataman. Trace Element Analysis of Food and Diet (series) The Royal Society of Chemistry (2006).
- 29) L. Muller, Menzel H. Studies on the effect of lipoate and dihydrolipoate in the alteration of cadmium toxicity in isolated hepatocytes. Biochem Biophys Acta; 1052: 386–391 (1990).
- 30) P. Mason, Dietary Supplements, Pharmaceutical Press (2007).