

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur
et de la Recherche Scientifique
Université Mouloud Mammeri
FACULTE DE MEDECINE
TIZI OUZOU



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة مولود معمري
كلية الطب
تيزي وزو

Département de Pharmacie
N° D'ordre :

٢٠٢٣/٠٧/١٠

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES

Présenté sous forme d'article et soutenu publiquement
En vue de l'obtention du Diplôme de Docteur en Pharmacie

Le : 10 / 07 / 2023

Sous le Thème

**Dosage du plomb dans les jouets en plastique par spectrométrie d'absorption
atomique flamme conformément à la directive européenne (EN 71-3 : 2019)**

Réalisé par :

AOUICHA Adel
BOUGAOUA Lina
RABEHI Amal

Encadrés par :

Promoteur : Dr. YAMANI Arezki
Co-promoteur : Pr. MEKACHER L.R

Membres du jury :

Dr. SADOU Salima	MAHU	Faculté de médecine UMMTO	Présidente
Dr. MATMAR Anis	Assistant	CHU Tizi Ouzou	Examineur

ANNEE UNIVERSITAIRE : 2022 / 2023

Abstract

Plastic toys are popular ways for children to play and learn, but they can contain heavy metals, including lead, that pose long-term toxic risks to children's health. As part of our study, a method of analysis by flame atomic absorption spectrometry was developed and validated at the toxicology laboratory of the University of Mouloud Mammeri in Tizi Ouzou in order to evaluate the presence of lead in toys marketed in the regions of Boumerdes and Tizi Ouzou. We collected 164 samples, which were pre-treated according to the recommendations of EN 71-3:2019, simulating human gastric conditions favoring heavy metal migration. Next, we proceeded to perform measurements of lead by atomic absorption spectrometry. The results of this analysis were compared with the limit value set by the European directive at 23 mg/kg, which enabled us to find that 90.85% of the toys analyzed were in compliance. However, 9.15% have exceeded the European migration limit. These findings highlight the need for stronger supervision and regulation, and underline the importance of continuing monitoring and awareness-raising efforts to ensure the safety of toys for children.

Key words: lead, toys, children, plastic, flame atomic absorption spectrometry, European directive.

Résumé

Les jouets en plastique sont des moyens populaires de loisirs et d'apprentissage pour les enfants, mais ils peuvent contenir des métaux lourds, notamment le plomb, qui présentent des risques toxiques à long terme pour la santé des enfants. Dans le cadre de notre étude, une méthode d'analyse par spectrométrie d'absorption atomique flamme a été mise au point et validée au laboratoire de toxicologie de l'université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou afin d'évaluer la présence du plomb dans les jouets commercialisés dans les régions de Boumerdès et Tizi Ouzou. Nous avons collecté un total de 164 échantillons, qui ont été soumis à un prétraitement conformément aux recommandations de la directive européenne EN 71-3:2019, simulant les conditions gastriques humaines favorisant la migration des métaux lourds.

Les résultats de cette analyse ont été comparés à la valeur limite établie par la directive européenne fixée à 23 mg/kg, ce qui nous a permis de constater que 90,85% des jouets analysés étaient conformes. Cependant, 9,15 % ont dépassé la limite de migration européenne. Ces résultats mettent en évidence la nécessité d'une surveillance et d'une réglementation plus strictes, et soulignent l'importance de poursuivre les efforts de contrôle et de sensibilisation pour garantir la sécurité des jouets destinés aux enfants.

Mots clés : plomb, jouets, enfants, plastique, spectrométrie d'absorption atomique flamme, directive européenne.

I. Introduction

Le plomb est largement reconnu comme l'une des dix substances chimiques les plus préoccupantes pour la santé publique [1]. Au cours des siècles, il a été largement utilisé en raison de ses propriétés physiques et chimiques exceptionnelles. Sa malléabilité, son rôle de stabilisateur dans certains plastiques lui confère des avantages spécifiques. De plus, sa capacité à améliorer la couleur des peintures et son efficacité en tant qu'agent anticorrosion en font un choix prisé dans de nombreux domaines d'application [2].

Les jouets en plastique constituent l'une des principales sources d'exposition au plomb [3]. Ces objets ludiques et récréatifs jouent un rôle central dans la vie des enfants, offrant amusement, divertissement et développement. Au fil des siècles, ces objets ont connu une évolution considérable, tant en termes de matière utilisée que de conception. Cette diversité accrue peut engendrer des risques potentiels pour leur santé, soulignant l'importance d'une évaluation approfondie de la présence du plomb dans les jouets [4].

L'intoxication chronique au plomb ou saturnisme est insidieuse car elle est souvent asymptomatique. Les nourrissons et les jeunes enfants sont particulièrement vulnérables à l'exposition, même à de faibles niveaux, car ils ont tendance à mettre fréquemment les jouets dans leur bouche, ce qui augmente le risque d'ingestion de particules du plomb [5], et en raison de certaines caractéristiques physiologiques [6]. L'exposition au plomb peut avoir des conséquences graves sur leur développement cérébral, entraînant des troubles de l'apprentissage, de l'attention et du comportement, ainsi qu'une réduction du quotient intellectuel (QI). Il n'existe pas de seuil de concentration du plomb dans le sang considéré comme sans danger, sa présence dans l'organisme témoigne toujours d'une contamination [1]. Face à l'exposition des enfants au plomb présents dans les jouets, les autorités nationales et internationales ont élaboré des réglementations et normes pour réduire ce risque. La directive européenne fixe la limite de migration pour le plomb de 23 mg/kg [7], Il existe aussi une réglementation algérienne mais elle manque de précision.

Différentes études ont été menées dans plusieurs pays du monde afin de contrôler la qualité des jouets vendus sur leurs marchés, ont révélé la présence du plomb dans les jouets. En Algérie, une étude menée à l'Université Ferhat Abbas-Sétif en 2020 a révélé que 21% des jouets présentaient des concentrations dépassant les normes de la directive européenne [8]. Par ailleurs, une étude réalisée au Royaume-Uni en 2018 a constaté que 15,38% des 26 jouets testés dépassent les limites de migration fixées par la directive européenne [9].

Les études faites dans divers pays ont révélé des niveaux élevés du plomb dans les jouets, exposant ainsi les enfants à des risques pour leur santé. Cependant, en Algérie, il existe un manque d'études approfondies et de réglementations spécifiques concernant les normes de sécurité des jouets. Par conséquent, notre problématique se pose : les jouets commercialisés en Algérie dépassent-ils les normes de sécurité recommandées ?

C'est dans cette optique qu'il nous a paru intéressant de réaliser une étude, dont l'objectif principal est d'évaluer le taux du plomb dans les jouets en plastique destinés aux enfants en Algérie, et de mettre en lumière l'importance de la sécurité des jouets, particulièrement en ce

qui concerne la teneur en plomb. En somme, cette recherche est d'une importance cruciale pour sensibiliser les autorités, les fabricants, les distributeurs et les consommateurs aux risques potentiels associés à la présence du plomb dans les jouets. Les résultats pourront servir de base à l'élaboration de réglementations spécifiques en matière de sécurité des jouets en Algérie.

II. Matériels et méthodes

1. Matériel utilisé

La méthodologie mise en œuvre dans cette étude a nécessité l'utilisation d'un ensemble spécifique d'instruments et de réactifs. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un spectromètre d'absorption atomique à flamme de marque (SHIMADZU AA-6200), équipé d'un compresseur d'air, une bouteille de gaz d'acétylène et une lampe à cathode creuse au plomb. Les données expérimentales ont été acquises et traitées par un logiciel WIZAAR sur un ordinateur dédié. Nous avons utilisé divers réactifs et produits dont l'acide chlorhydrique pur à 37% (HCl), une solution standard du plomb à 1000 µg/mL (BIOCHEM Chemopharma) et de l'eau ultra-pure provenant d'un système de purification Human Power 1 Scholar®. Il était indispensable d'utiliser une balance analytique de la marque KERN, un bain-marie de la marque Memmert, un pH-mètre, un vortex et un agitateur. La verrerie de laboratoire utilisée comprenait des fioles jaugées de différentes capacités (10 ml, 50 ml, 100 ml, 500 ml), des béchers, des tubes à essai de 5 ml, des éprouvettes graduées, des entonnoirs et des verres de montre. Des micropipettes réglables de la marque DRAGONLAB® (10-100 µL et 100-1000 µL), des embouts, des pissettes, acrodisques GHP de 0,45 µm., des seringues de 5cc, des ciseaux, des boîtes de pétri, des spatules, des lames, du papier parafilm et des porte-épipettes.

2. Type, lieu et durée de l'étude

C'est une étude expérimentale transversale descriptive. Elle s'est déroulée au niveau du laboratoire de toxicologie de la faculté de médecine de Tizi Ouzou. La durée de l'étude s'est étendue de décembre 2022 au juin 2023.

3. Calcul de la taille d'échantillon

La taille minimale de l'échantillon (n) estimée était de 43 jouets. Celui-ci a été calculé par la formule suivante :

$$N = Z^2 p (1-p) / m^2$$

Pour une prévalence attendue (p) de 2.91% fondée sur une étude algérienne récente [10], un niveau de confiance (z) de 95% et une marge d'erreur tolérée (m) de 0,05.

4. Échantillonnage

Nous avons collecté 115 jouets en plastique usés auprès des voisins et de la famille, ainsi que 34 jouets neufs, provenant des wilayas de Tizi-Ouzou et Boumerdes. Par la suite, nous avons extrait 164 échantillons parmi ces jouets en prenant en compte à la fois leurs couleurs et leurs matières.

Les critères suivants ont été rigoureusement appliqués lors de la sélection des jouets, ces derniers ont été choisis pour représenter une large gamme de couleurs couramment utilisées.

Nous avons également pris en compte la diversité des prix en sélectionnant des jouets déjà utilisés couvrant une large fourchette de prix, tandis que les jouets neufs étaient limités à un faible coût unitaire. De plus, Nous avons inclus des jouets en plastique souple et en plastique rigide, avec ou sans revêtement, afin de représenter différentes caractéristiques matérielles. En outre, les jouets de notre étude proviennent de divers pays différents, notamment l'Algérie, la Chine et une catégorie où l'origine n'a pas été spécifiée, nous avons veillé à ce que les jouets sélectionnés soient destinés à deux groupes d'âge recommandés par la directive européenne, afin de couvrir au mieux la diversité des utilisateurs potentiels. Par ailleurs, nous avons pris en compte la présence ou l'absence du marquage de conformité européenne (CE) sur le jouet ou son emballage pour assurer une prise en compte complète des aspects réglementaires (voir **Tableau 1**).

Tableau 1 : liste de caractéristiques des jouets.

Caractéristiques des jouets		Quantité(n)	n/N (%)
Etats	Neuf	41	25%
	Déjà utilisé	123	75%
Couleur	Beige	5	3,05%
	Blanc	10	6,10%
	Bleu	29	17,68%
	Doré	2	1,22%
	Gris	6	3,66%
	Jaune	28	17,07%
	Marron	3	1,83%
	Noir	12	7,32%
	Orange	13	7,93%
	Rose	9	5,49%
	Rouge	17	10,37%
	Vert	26	15,85%
	Violet	4	2,44%
	Origine	Algérie	96
Chine		31	18,90%
Inconnu		37	22,56%
Prix	Bas	65	39,63%
	Moyen	51	31,10%
	Elevé	48	29,27%
Matière de jouets	Rigide avec peinture	27	16,46%
	Rigide sans peinture	119	72,56%
Marquage de conformité (CE)	Souple	18	10,98%
	Présent	28	17,07%
Age de l'enfant	Absent	136	82,93%
	< 3 ans	89	54,27%
	> 3 ans	75	45,73%

5. Prétraitement

Les échantillons achetés et collectés ont été lavés et numérotés au laboratoire de toxicologie à l'université de Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou avant d'être soumis au prétraitement conformément au protocole établi par la directive européenne EN 71-3 :2019, qui vise à simuler l'ingestion des jouets par les enfants dans leur tube digestif.

Les portions de test ont été extraites manuellement des matières des jouets à l'aide de lames en acier inoxydable et de ciseaux. Les jouets en plastique sans revêtement ont été découpés en petits morceaux, dans le cas des jouets avec un revêtement de peinture ou de vernis, la couche superficielle a été complètement grattée. Une décontamination du matériel utilisé a été faite entre chaque échantillon pour éviter la contamination, chacun de ces échantillons a été conservé dans des boîtes de Pétri. Des portions de test ont été prélevées pour chaque couleur de chaque matière de jouet.

Une quantité prélevée de 300 mg d'échantillon a été ajoutée dans des béchers contenant 5 ml d'acide chlorhydrique (HCl 0,07 M) dans des récipients de taille appropriée. Afin de garantir la conformité de la procédure, il était crucial de maintenir le pH de la solution entre 1,1 et 1,3. Les récipients ont été hermétiquement scellés avec du papier paraffiné, puis placés dans un bain-marie à $37\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$ pendant 2 heures (1 heure sous agitation et 1 heure de repos). Une fois la migration terminée, nous avons procédé à une étape de filtration en utilisant des acrodisques GHP de $0,45\text{ }\mu\text{m}$.

6. Technique d'analyse

• Protocole de validation

Pour valider cette méthode de dosage du plomb, nous avons suivi le protocole de la Société Française des Sciences et Techniques Pharmaceutiques (SFSTP 2003-2006) V2 [11] [12], qui repose sur le profil d'exactitude.

• Conversion de la concentration du plomb

Les concentrations massiques en plomb dans les échantillons analysés sont exprimées en mg/l et doivent subir une conversion en mg/kg selon l'équation suivante :

$$\text{Pb (ppm)} = (\text{C.V.F}) / \text{PE}$$

$$\text{Pb (mg/kg)} = (5 \text{ C} / 300) 10^3$$

Avec : C : concentration du plomb mesurée par SAA (mg/l)
 V : volume de dilution de l'échantillon en litre
 F : facteur de dilution (F=1 dans notre étude)
 PE : prise d'essai de l'échantillon exprimé en kg

- **Gamme d'étalonnage et contrôles de qualité**

Afin de mesurer la concentration du plomb dans les échantillons à analyser, une gamme d'étalonnage est mise en place, comprenant cinq niveaux : 0,5 ppm, 1,2 ppm, 2 ppm, 3 ppm et 4 ppm.

Trois contrôles de qualité ont été préparés à des concentrations spécifiques : 0,7 ppm, 1,5 ppm et 3,5 ppm, ces points tiennent compte des limites de migration du plomb de la 3^{ème} catégorie de jouets décrites dans la directive européenne sur la sécurité des jouets (2009/48/CE).

Ces solutions sont préparées à partir d'une solution diluée du plomb à 100 ppm, qui a été préparée à partir d'une solution mère du plomb à 1000 ppm (mg/L).

Nous avons élaboré quotidiennement de nouvelles solutions pendant trois jours consécutifs, Les dilutions de chacune des gammes standards et de validations sont analysées par SAA/flamme.

- **Analyse instrumentale des échantillons :**

L'analyse des échantillons a été réalisée par la spectrométrie d'absorption atomique (SAA / flamme) qui est une méthode analytique utilisée pour déterminer la concentration des métaux dans un échantillon. Elle repose sur l'absorption d'un rayonnement émis par une lampe à cathode creuse ou à décharge par les éléments à l'état atomique [13]

III. Résultats

1. Résultats de la validation analytique : (Tableau 2)

Tableau 02 : critères évalués lors de la validation analytique.

Critères de validation	Performances		
Limites d'acceptabilité λ	5 %		
Fonction de réponse	$y = 0,004 x + 0,001$		
Linéarité	$R^2 = 0,999$		
Limite de détection mg/l	0,106		
Limite de quantification mg/l	0,353		
Niveaux de contrôle	0,7	1,5	3,5
Biais relatif %	0,163	0,031	0,152
Limite de tolérance supérieure %	-2,732	-3,675	-1,772
Limite de tolérance inférieure %	3,059	3,737	1,772

2. Etablissement du profil d'exactitude : (Figure 01)

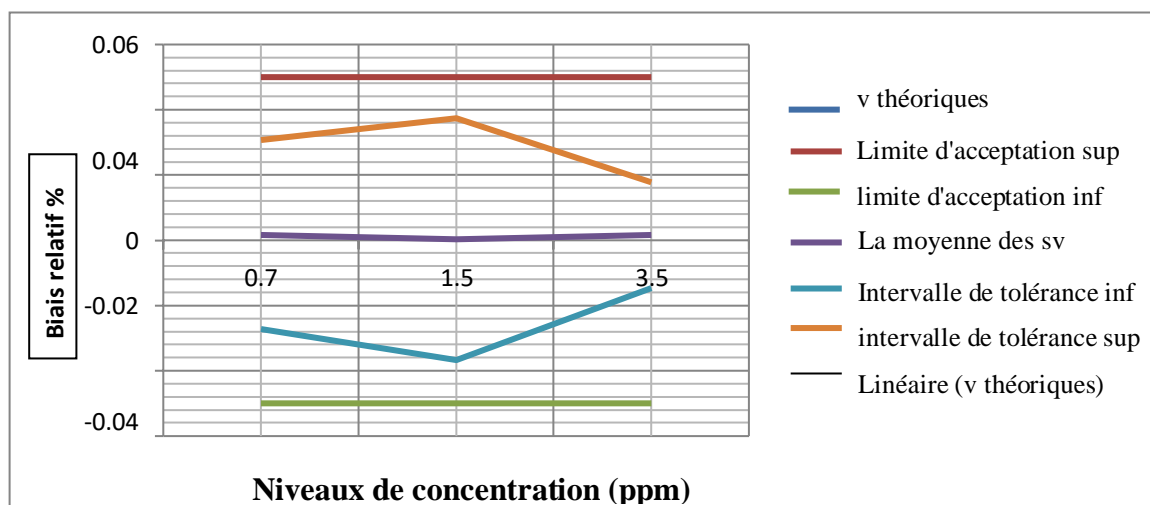


Figure 01 : Profil d'exactitude de la méthode de dosage du plomb par SAA flamme.

Les limites inférieures et supérieures de l'intervalle de tolérance sont incluses dans les limites d'acceptabilité ($\pm 5\%$), de ce fait notre méthode est valide pour l'intervalle de dosage choisi, où le profil d'exactitude est compris dans les limites d'acceptation.

3. Résultats de dosage

Dans le cadre de notre étude, nous avons analysé un total de 164 échantillons provenant de différents types de jouets. Parmi ces échantillons, nous avons identifié 51 cas présentant des niveaux détectables du plomb, ce qui représente 31,09 % de notre échantillon total. Il est important de noter que parmi les échantillons analysés, 15 (9,14 %) ont dépassé la limite de migration fixée par la réglementation européenne, avec une concentration moyenne du plomb atteignant 43,42 mg/kg (2,6 ppm). En outre, la valeur maximale enregistrée parmi tous les échantillons analysés, atteignant 107,04 mg/kg (6,42 ppm).

La description générale des 15 jouets non conformes dans notre étude est présentée dans le **Tableau 03**

Tableau 03 : résumé des caractéristiques des 15 échantillons non conformes

Désignation	Couleur	Origine	Etat	Types de matière	Certification	Prix	Age	Résultats	
								en ppm	En mg/kg
chat batteur	Rose	Chine	D.U	R.S.P	Non certifié	Moyen	>3 ans	6,42	107,04
Figurine animale	Gris	Chine	D.U	R.A.P	Non certifié	Bas	>3 ans	1,53	25,61
Figurine animale	Noir	Chine	D.U	R.S.P	Non certifié	Bas	>3 ans	3,41	56,77
Figurine animale	Orange	Chine	D.U	R.A.P	Non certifié	Bas	>3 ans	1,45	24,30
Figurine animale	Vert	Chine	D.U	R.A.P	Non certifié	Bas	>3 ans	1,66	27,80
Hochet	Jaune	Algérie	D.U	R.S.P	Non certifié	Bas	<3 ans	4,83	80,54
Hochet	Jaune	Algérie	Neuf	R.S.P	Non certifié	Bas	<3 ans	1,75	29,27
Hochet	Vert	Algérie	Neuf	R.S.P	Non certifié	Bas	<3 ans	1,39	23,26
Kit de cuisine	Blanc	Algérie	D.U	R.S.P	Non certifié	Bas	>3 ans	1,86	31,09
Kit de cuisine	Vert	Algérie	D.U	R.S.P	Non certifié	Bas	>3 ans	1,51	25,01
Tambour	Jaune	Chine	D.U	R.S.P	Non certifié	Moyen	>3 ans	3,84	64,05
Camion	Jaune	Inconnu	D.U	R.S.P	Non certifié	Bas	>3 ans	3,63	60,51
Voiture	Jaune	Inconnu	D.U	R.S.P	Non certifié	Bas	>3 ans	1,65	27,62
Voiture	Noir	Inconnu	D.U	R.S.P	Non certifié	Moyen	>3 ans	2,52	42,01
Voiture de police	Bleu	Inconnu	D.U	R.S.P	Non certifié	Moyen	>3 ans	1,59	26,503

Note : R.A.P : Rigide Avec Peinture ; R.S.P : Rigide Sans Peinture ; D.U : Déjà utilisé

Les résultats des concentrations pour les 51 échantillons avec des niveaux détectables du plomb sont présentés dans la **Figure 02** :

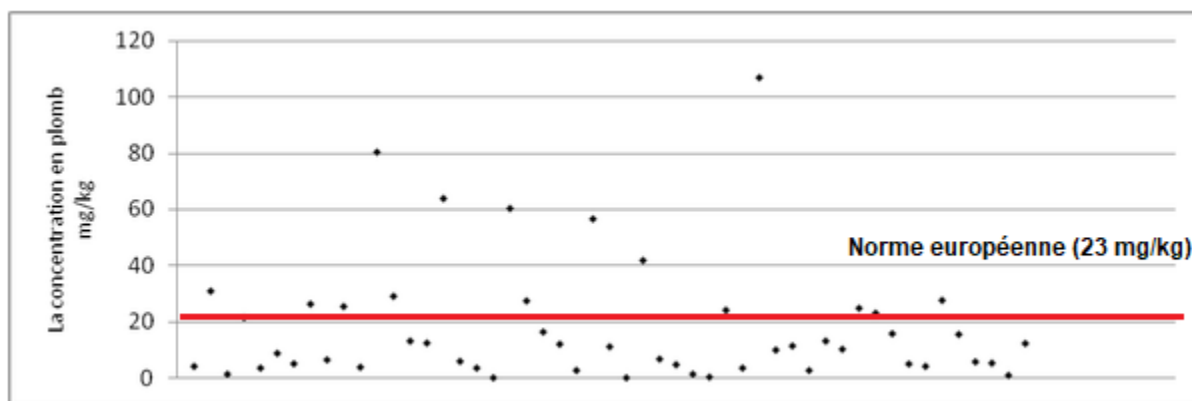


Figure 02 : Nuage de points qui met en évidence les concentrations du plomb détectables.

Dans la section suivante, nous présentons les résultats de notre analyse sur les 15 jouets qui ont dépassé la limite de migration en fonction de différentes variables :

- **Selon la couleur :** (voir **tableau 04**)

Tableau 04 : résultats des jouets non conformes selon la couleur.

La couleur	Nombre d'échantillon Total (N)	Nombre d'échantillon non conforme (n)	n/N (%)	Valeur maximale en pb		Test de Khi-deux
				En ppm	En mg/kg	
Rose	9	1	11,11	6,42	107,04	p valeur = 0.404 > 0.05, donc aucune différence significative.
Jaune	28	5	17,85	4,83	80,54	
Noir	12	2	16,66	3,4	56,77	
Vert	26	3	11,53	1,66	27,808	
Gris	6	1	16,66	1,53	25,61	
orange	13	1	7,69	1,45	24,303	
blanc	10	1	10	1,86	31,09	
bleu	29	1	3,45	1,59	26,50	
autres	31	0	0	/	/	

- **Selon l'origine :** (voir le **Tableau 05**)

Tableau 05 : résultats des jouets non conformes selon l'origine.

L'origine	Nombre d'échantillon total (N)	Nombre d'échantillon non conforme (n)	n/N (%)	Valeur maximale en pb		Test de Khi-deux
				En ppm	En mg/kg	
Algérie	96	5	5,20	4.83	80,54	p valeur = 0.049 < 0.05, donc différence significative.
Chine	31	6	19,35	6.42	107.04	
Inconnu	37	4	10,81	3.63	60.51	

- Selon l'état : (voir Tableau 06)

Tableau 06 : résultats des jouets non conformes selon l'état.

Etat	Nombre d'échantillon total (N)	Nombre d'échantillon non conforme (n)	n/N (%)	Valeur maximale en pb		Test de Khi-deux p valeur = 0.22 < 0.05, donc aucune différence significative.
				En ppm	En mg/kg	
Neufs	41	2	4,87	1,75	29,27	
Déjà utilisés	123	13	10,52	6,42	107,04	

- Selon le type de plastique : (voir Tableau 07)

Tableau 07 : résultats des jouets non conformes selon le type de plastique.

Type de plastique	Nombre d'échantillon total (N)	Nombre d'échantillon non conforme (n)	n/N (%)	Valeur maximale en pb		Test de Khi-deux p valeur = 0.356 > 0.05, donc aucune différence significative.
				En ppm	En mg/kg	
Rigide sans peinture	119	12	10,08	6,42	107,04	
Rigide avec peinture	27	3	11,11	1,66	27,808	
Souple	18	0	0	/	/	

- Selon l'âge de l'enfant : (voir Tableau 08)

Tableau 08 : résultats des jouets non conformes en fonction de l'âge recommandé

Âge	Nombre d'échantillon total (N)	Nombre d'échantillon non conforme (n)	n/N (%)	Valeur maximale en pb		Test de Khi-deux p valeur = 0,017 < 0.05, donc une différence significative existante.
				En ppm	En mg/kg	
> 3 ans	89	12	15.58	6,42	107,04	
< 3 ans	75	3	4.16	4,83	80,54	

- Selon le prix : (voir Tableau 09)

Tableau 09 : résultats des jouets non conformes selon le prix d'achat.

Prix	Nombre d'échantillon total	Nombre d'échantillon non conforme	n/N (%)	Valeur maximale en pb		Test de Khi-deux p valeur = 0.007 < 0.05, donc une différence significative existante.
				En ppm	En mg/kg	
Bas	65	11	16,92	4,83	80,54	
Moyen	51	4	7,84	6,42	107,04	
Élevé	48	0	0	/	/	

- Selon le marquage de conformité européenne CE : (voir Tableau 10)

Tableau 10 : résultats des jouets non conformes selon le marquage de conformité européenne CE.

Marquage CE	Nombre d'échantillon total (N)	Nombre d'échantillon non conforme	n/N (%)	Valeur maximale en pb		Test de Khi-deux p valeur = 0,022 < 0.05, donc une Différence significative existante.
				En ppm	En mg/kg	
Absent	136	15	11,02	6,42	107,04	
Présent	28	0	0	/	/	

IV. Discussion

1. Protocole d'analyse et réglementation

Afin de garantir la sécurité des jouets, deux protocoles spécifiques ont été mis en place [14]. Le premier protocole vise à évaluer la teneur totale en plomb, englobant à la fois le plomb chimiquement lié au matériau plastique lui-même et le plomb présent dans les revêtements. Cette approche permet de déterminer le niveau de danger potentiel. Le deuxième protocole se concentre sur l'évaluation du risque lié au plomb soluble en simulant les conditions qui pourraient se produire dans l'estomac d'un enfant en cas d'ingestion d'un jouet contenant ce métal lourd, le risque d'intoxication au plomb est exclusivement lié à la fraction du plomb relégué, indépendamment de sa concentration [15]. Par conséquent, nous avons évalué la teneur en plomb soluble conformément à la directive européenne (EN 71-3 :2019)

En Algérie, il existe trois textes relatifs à la sécurité des jouets. Le décret exécutif n°97-494 du 21 décembre 1997, relatif à la prévention des risques associés à l'usage des jouets a établi une valeur limite de biodisponibilité qui ne doit pas dépasser 0,7 microgramme du plomb [16].

En complément, l'arrêté interministériel du 28 décembre 1997 a fixé la liste des produits de consommation présentant un caractère de toxicité ou un risque particulier, incluant les jouets [17]. Ces dispositions ont ensuite été mises à jour par l'arrêté interministériel du 31 décembre 2009 [18]. Il convient de noter que la limite acceptable du plomb dans les jouets était de 90 mg/kg, mais il n'existe pas de données spécifiques concernant les limites de migration du plomb. Par conséquent, nous avons suivi le protocole de digestion acide qui simule les conditions gastriques de l'enfant, conformément au protocole décrit dans la directive européenne EN 71-3. Cette directive fixe des limites de migration pour 19 métaux lourds, dont le plomb, dans trois catégories distinctes de jouets. La catégorie I comprend les jouets secs, cassants, crayeux ou souples. La catégorie II comprend les jouets liquides ou collants. Les jouets en matériaux solides, enrobés ou non, sont classés en catégorie III [10]. La catégorie III a été ciblée, car elle est largement utilisée. La limite de migration du plomb dans cette catégorie a été fixée à 23 mg/kg.

2. Concentrations détectées en plomb

Au total 164 échantillons provenant de différents types de jouets ont été analysés. Les résultats obtenus ont révélé que 90,85% des jouets testés étaient conformes aux normes européennes de migration. Cependant, 9,15% des échantillons étaient non conformes avec une concentration moyenne de 43,42 mg/kg (2,6 ppm). De plus, 51 échantillons présentent des concentrations détectables du plomb, ce qui correspond à 31,09 % de notre échantillon total. La plus forte concentration détectée, atteignant 107,04 mg/kg (6,42 ppm), était attribuée à un jouet chat batteur dont on a détaillé ces critères dans le tableau 03. Ces résultats mettent en évidence la prévalence de jouets non conformes en matière de teneur en plomb. Des études antérieures ont également mis en lumière des préoccupations similaires quant à la présence du plomb dans les jouets. Une étude au Liban en 2013, portant sur 30 échantillons de jouets a révélé que 10% d'entre eux présentaient des concentrations du plomb supérieures aux limites fixées par l'Union européenne. La concentration moyenne du plomb dans tous les échantillons de jouets était de 16,6 mg/kg, avec une concentration maximale de 258 mg/kg [4]. De même, une étude réalisée en Palestine en 2014 a montré que 40% des jouets testés (soit 20 échantillons sur 50) contenaient du plomb avec une concentration supérieure à la norme, et une concentration moyenne de 611,96 mg/kg, la concentration maximale atteinte dans cette étude était de 6036 mg/kg [20]. Une recherche menée en Malaisie en 2017 a révélé que parmi les 21 jouets en plastique analysés, 8 présentaient des niveaux élevés du plomb, avec une moyenne de 109,85 ppm et une valeur maximale de 171,67 mg/kg [21].

3. Facteurs associés à la teneur du plomb

Couleur

La couleur est un facteur d'influence important sur la concentration du plomb. Afin d'étudier ce facteur nous avons choisi des échantillons d'une multitude de couleur. Les taux les plus élevés en Pb sont représentés par la couleur rose (107,04 mg/Kg), la couleur jaune (80,54 mg/Kg), la couleur noir (56,77mg/kg), vient après la couleur blanc, vert, bleu, gris et orange avec des concentrations moindres mais qui restent toujours au-dessus de la valeur limite autorisé (23mg/kg). Cependant les jouets de couleur jaune non conformes étaient les plus

préoccupants, représentant 17,85 % du total des jouets jaunes inclus dans l'étude. Nos résultats ont révélé une corrélation statistiquement non significative ($p > 0.05$) entre la couleur et la teneur en plomb.

Différentes études ont révélé que les jouets de couleur jaune ont tendance à contenir des concentrations élevées du plomb. En 2012, Ahmad et al de l'université intégrale de Lucknow (Inde) ont déduit par leur étude sur 26 échantillons réparties en 6 groupes de couleur que la concentration moyenne la plus élevée de Pb (1.12 ppm) a été trouvée dans les jouets jaunes [6]. El Qutob et al de l'université El Quods (Palestine) ont déduit par leur étude sur 50 échantillons achetés du marché palestinien que la plupart des échantillons jaunes contenaient la concentration la plus élevée de Pb [20]. Une autre étude faite à l'université de Tlemcen en 2021 a montré que les taux les plus élevés en Pb représentent la couleur verte (116,76 mg/Kg), la couleur jaune (110.29 mg/Kg), la couleur orange (108.39 mg/Kg), vient après la couleur bleu, rouge et noire avec des concentrations moindres [22]. A travers ces études la couleur jaune sera plus concentré en plomb et donc plus toxique. Nos propres résultats vont dans le même sens, où la majorité des échantillons non conformes étaient de couleur jaune, présentaient un pourcentage de 33,33 %. Ceci peut être dû principalement à l'utilisation du plomb dans le plastique des jouets comme stabilisant thermique pour améliorer les propriétés des matières et réduire les coûts ou en association avec Cr(VI), comme pigment jaune vif (chromate du plomb $PbCrO_4$), dont la teinte précise peut varier jusqu'au rouge par addition de permanganate du plomb $Pb(MnO_4)_2$ ou du sulfate du plomb $PbSO_4$ [9] [20]. Néanmoins, une étude menée en Chine en 2018 confirme que les échantillons de peinture rose présentaient la concentration du plomb la plus élevée (75 mg/kg) [14].

État

Les jouets en plastique usés peuvent poser un risque potentiel pour la santé des enfants, car ils sont plus susceptibles de ne pas être conformes aux normes internationales les plus récentes. En effet, ces normes s'appliquent généralement aux nouveaux produits, et il n'existe souvent aucune réglementation spécifique couvrant le recyclage ou la revente de jouets plus anciens [9].

Une non-conformité de 10,52% dans les 123 jouets usés analysés a été détectée avec une concentration maximale de 107,04 mg/kg (6,42 ppm). Celle-ci correspond à la valeur maximale en termes de concentration du plomb détectée dans notre étude. Cependant, 4,87% des 41 jouets neufs analysés étaient non conformes, représenté par 2 jouets, la concentration maximale est de 29,27 mg/kg (1,75 ppm). Selon ces résultats, les jouets usés seraient plus toxiques, néanmoins aucune corrélation statistiquement significative n'a été prouvée entre l'état de jouet et la concentration en plomb ($p > 0,05$), ceci peut être dus à divers facteurs, tels que la taille de l'échantillon ou la sensibilité du test statistique utilisé.

D'après une étude antérieure menée en 2015 par des chercheurs américains de l'Université Saint-Ambroise, et après avoir analysé une centaine de jouets à l'aide d'un spectromètre XRF, 67% des objets examinés ont révélé des quantités très importantes de métaux lourds dont le plomb. Un jouet sur quatre contenait plus de dix fois la limite du plomb autorisée [23]. Une

récente étude britannique en 2018, vient confirmer les résultats de la précédente, l'analyse de 26 jouets usés en plastique récupérés dans des maisons, des crèches et des magasins de charité, a démontré que 15,36 % dépassent les limites [9].

Type du plastique

Un pourcentage de 10,08% de l'ensemble des jouets en plastique rigide sans peinture étaient non conformes avec une concentration maximale de 107,04 mg/kg constituant ainsi le niveau de concentration le plus élevé enregistré. De même, la non-conformité est de 11,11% dans les jouets en plastique rigide avec peinture, avec une concentration maximale de 27,808 mg/kg. Une conformité totale des jouets en plastique souple a été démontrée sur les 18 échantillons analysés. Le test statistique n'a révélé aucune différence significative (<0.05) entre le type de plastique et la teneur en plomb.

Parmi les 15 échantillons non conformes, 4 d'entre eux sont des figurines animales (elephant: 56,77 mg/kg; dinosaure: 27,8 mg/kg; mouton: 25,61 mg/kg; dinosaure: 24,30 mg/kg), ce résultat peut être appuyé par celui d'une étude réalisée au Liban en 2013 où les figurines animales présentaient des niveaux de Pb sept fois plus élevés que ceux de notre étude (lions :258 mg/kg, moutons: 213 mg/kg) [4]. Les peintures et les revêtements peuvent contenir des métaux lourds, dont le plomb. Parfois, la peinture au plomb est utilisée pour réduire les coûts de fabrication, car elle est moins chère que les alternatives sans plomb. Cela reste particulièrement courant dans les pays en développement, où des lois strictes pour lutter contre l'utilisation de peintures au plomb font souvent défaut [9]. L'exposition des enfants à des jouets peints peut être dangereuse si la peinture est ingérée après avoir été grattée, ou si les métaux migrent de la peinture à travers la salive par la bouche ou la sueur par contact cutané [15]. Certains chercheurs ont suggéré qu'il existe un risque moindre d'exposition aux métaux toxiques contenus dans la peinture et le revêtement des jouets, car il est difficile pour les enfants de les écailler avec leurs dents [24].

Prix

Les résultats de test statistique indiquent une différence significative ($p < 0.05$) entre les catégories de prix des jouets en termes de conformité aux normes de migration du plomb. Les jouets à bas prix ont montré le pourcentage le plus élevé de non-conformité, avec 16,92% des échantillons ne respectant pas les normes de migration du plomb, comparé à 7,84 % pour les jouets de moyen prix. En revanche, les jouets à prix élevé se sont avérés totalement conformes. Ces résultats rejoignent les conclusions de précédentes études menées sur le sujet, notamment l'étude menée à Tlemcen en 2021 [22], qui a constaté que la limite réglementaire pour le plomb (Pb) avait été dépassée dans 20 échantillons sur 42 testés. En Chine, une étude a établi une corrélation entre le prix des jouets et la concentration du plomb, ils ont montré que les jouets à bas prix présentaient des concentrations du plomb supérieures à 50 mg/kg, tandis que les jouets à prix élevé révélaient des concentrations inférieures à cette limite, cette variation peut être attribuée au fait que les fabricants de jouets de bas prix dépenseraient moins pour les matériaux de peinture et, par conséquent, les peintures pourraient ne pas faire l'objet d'un

contrôle de qualité solide et de procédures d'assurance qualité, ce qui entraînerait des risques plus élevés de contenir plus du plomb [14].

Âge de l'enfant

Les résultats ont mis en évidence une relation statistiquement significative ($p < 0,05$) entre les jouets non conformes et l'âge des enfants. Les pourcentages d'échantillons non conformes étaient plus élevés dans les jouets destinés chez aux enfants de plus de 3 ans (15,58 %) par rapport aux jouets destinés aux enfants de moins de 3 ans (4,83 %). Cette observation suggère qu'il peut exister des risques accrus liés à certains types de jouets pour certains groupes d'âge spécifiques. Le saturnisme causé par l'exposition au plomb engendre des conséquences graves sur la santé des enfants, en particulier chez les nourrissons et les jeunes enfants. Cette vulnérabilité est due à l'immaturité de leur barrière hémato-encéphalique [1] et une capacité d'absorption accrue dans leur système digestif (pouvant atteindre jusqu'à 50 % du plomb ingéré), ce qui entraîne une absorption environ 4 à 5 fois plus élevée que chez les adultes [1].

Il est intéressant de comparer nos résultats, avec l'étude réalisée à Tlemcen porté sur les jouets de moins de 3ans, qui a trouvé un pourcentage beaucoup plus élevé de 47,61% de jouets dépassant la norme [22]. Cela souligne l'importance de mener des études approfondies dans différentes régions pour évaluer la sécurité des jouets et identifier les écarts de conformité potentiels. Il est essentiel de noter que les enfants plus âgés ne sont pas exempts des risques liés au plomb dans les jouets, même s'ils ont tendance à mettre moins fréquemment les jouets dans leur bouche, ils peuvent toujours être exposés à des niveaux élevés du plomb par contact direct ou indirect avec des jouets contaminés. Pour les jouets destinés aux enfants de moins de 36 mois, il est primordial de renforcer les normes de sécurité et les contrôles afin de réduire la présence du plomb. Il est également important de favoriser l'utilisation de matériaux alternatifs sûrs lors de la fabrication de jouets.

Origine

Trois sources principales de provenance des jouets ont été identifiées : la source locale, la Chine et une catégorie où l'origine n'a pas été spécifiée en raison de l'absence d'emballage ou d'informations pertinentes sur les jouets eux-mêmes, cette dernière catégorie n'a pas été prise en compte lors du test de khi-deux, car elle ne fournissait pas suffisamment d'informations pour être incluse dans l'analyse. Les résultats statistiques montrent une différence significative ($< 0,05$) dans la conformité des jouets en fonction de leur origine. Un faible pourcentage de jouets locaux non conformes (5,2 %) a été détecté, ce qui suggère que la majorité des jouets de cette origine respectent les normes de sécurité. Les jouets d'origine inconnue montrent un pourcentage de (10,81 %), cependant, les jouets provenant de Chine montrent un taux élevé de non-conformité, s'élevant à 19,35 %, avec une concentration du plomb atteignant 107.04 ppm. Ces résultats soulèvent des questions importantes concernant la conformité des jouets provenant de différentes sources. Ils indiquent que les jouets d'origine chinoise présentent un taux plus élevé de non-conformité par rapport aux jouets d'origine algérienne. Il est important de souligner que la Chine est l'un des principaux producteurs et utilisateurs du plomb dans le monde, comme l'a souligné l'US Geological Survey en 2023 [25]. L'empoisonnement au

plomb par le biais des jouets n'est pas limité aux produits provenant exclusivement de Chine, mais peut également être observé dans les jouets fabriqués localement [26].

Marquage de conformité européenne CE

Le marquage réglementaire CE indique que le fabricant assume la responsabilité de garantir la conformité aux exigences applicables de la législation communautaire d'harmonisation prévoyant son apposition en matière de sécurité des jouets [27]. Le résultat statistique indique une différence significative ($p < 0,05$) entre les jouets certifiés et non certifiés. Les jouets certifiés avec le marquage CE étaient conformes aux normes de migration du plomb, sans aucun dépassement de limite détectée. En revanche, les jouets non certifiés présentent des niveaux préoccupants du plomb, avec 15 échantillons dépassant la limite de migration. Il est important de noter que les jouets certifiés sont censés répondre à des normes de sécurité, y compris le test de migration du plomb, qui est pris en compte pour garantir cette conformité [27]. Pour comparer nos résultats avec les études précédentes, il est important de souligner que notre recherche n'a pas identifié d'études antérieures portant spécifiquement sur le dosage du plomb dans les jouets en plastique, en se basant sur le marquage CE. Cependant, il est nécessaire de faire la différence entre le marquage de conformité européenne et le marquage China Export, la différence entre les deux marquages est représentée dans la **Figure 03**

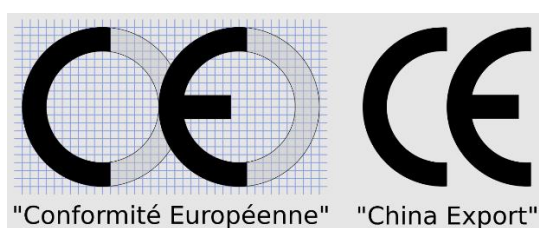


Figure 03 : Différence entre le marquage conformité européenne et china export

Conclusion

Notre étude a traité la problématique de la présence du plomb dans les jouets en plastique, pour ce faire, nous avons réalisé des dosages du plomb par la spectrométrie d'absorption atomique flamme. Les résultats, interprétés selon la norme européenne EN 71-3 :2019, ont révélé que 15 échantillons sur les 164 analysés, soit 9,15%, dépassent les limites fixées par cette norme. La présence d'échantillons non conformes soulève des préoccupations majeures quant à la santé et à la sécurité des enfants. Nos résultats mettent en évidence la nécessité d'une surveillance continue et renforcée pour assurer la conformité des produits et protéger la santé et la sécurité des enfants. Une action collective et une coordination efficace entre les parties prenantes sont indispensables pour garantir que les produits commercialisés répondent aux normes les plus strictes et préserver ainsi la confiance des consommateurs dans la qualité et la sécurité des produits qu'ils achètent. La réalisation d'études complémentaires est primordiale pour analyser d'autres métaux lourds dans les jouets et explorer d'autres catégories à risque. De plus, l'amélioration constante des méthodes d'analyse et de contrôle est nécessaire, avec un focus sur la détection des substances toxiques. Nous avons également mis en évidence la difficulté de définir des critères spécifiques pour le choix des jouets, qui demeure donc complexe, car le prix ne reflète pas toujours la qualité des matières utilisées, de même, le marquage CE ne garantit pas toujours la conformité des jouets, étant donné l'existence de contrefaçons et de faux marquages CE. Cette étude doit servir de base pour de futures recherches, en mettant l'accent sur l'amélioration des conditions opérationnelles. Les résultats obtenus peuvent être utilisés pour actualiser nos normes actuelles, qui datent de 2009, et établir de nouvelles normes de sécurité plus rigoureuses et spécifiques concernant les limites de migration du plomb dans les jouets.

Références

- [1]. Organisation mondiale de la Santé: WHO (2022) « Intoxication au plomb et santé », Genève: Organisation mondiale de la Santé, 16 Fév 2023. Disponible sur : <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/lead-poisoning-and-health>.
- [2]. Guney M, Zagury G. Heavy Metals in Toys and Low-Cost Jewelry: Critical Review of U.S. and Canadian Legislations and Recommendations for Testing. Environ Sci Technol. 17 Avr 2012;46(8):4265-74.
- [3]. Gouvernement du Canada. Guide destiné à l'industrie sur les exigences de Santé Canada en matière de sécurité des jouets pour enfants et des produits connexes 2020 [En ligne]. [Consulté le 20 Fév 2023]. Disponible sur: <https://www.canada.ca/fr/sante-canada/services/securite-produits-consommation/rapports-publications/industrie-professionnels/guide-destine-industrie-exigences-matiere-securite-jouets-enfants-produits-connexes-sommaire/document-reference.html>
- [4]. Korfali I S , Sabra R, Jurdi M, Taleb I R. Assessment of Toxic Metals and Phthalates in Children's Toys and Clays. Arch Environ Contam Toxicol. 19 Juin 2013;65(3):368-81.
- [5]. Journal officiel de l'Union européenne. DIRECTIVE 2009/48/CE du Parlement Européen et du conseil du 18 Juin 2009 relative à la sécurité des jouets.
- [6]. Ahmad N, Malik N, Firoj H, Singh A, Patel D, Khan A, et al .Heavy Metal Assessment of Leachates of some Plastic Toys Purchased from Different Districts of UP, India . Int. Res. J. Environment Sci. 22 Nov 2012; 1(4) : 32-6.
- [7]. EN 71-3: 2019 Safety of toys - part 3: Migration of Certain Elements.
- [8]. Benboudiaf S. Évaluation des taux de métaux dans les jouets commercialisés dans l'est Algérien [Thèse]. Sétif : Université Sétif 1 Ferhat Abbas ; 2020.199p.
- [9]. Turner A. Concentrations and Migratabilities of Hazardous Elements in Second-Hand Children's Plastic toys. Environ Sci Technol. 19 Jan 2018 ;52(5):3110-6.
- [10]. Laoubi A, Lassouani L. Dosage du mercure, plomb et cadmium dans les jouets et les affaires scolaires en plastique par SAA et FIMS [Mémoire]. Alger : université d'Alger 1 ; 2022.30p.
- [11]. STP PHARMA PRATIQUES-volume 13-N 03- mai/juin 2003
- [12]. STP PHARMA PRATIQUES-volume 16-N 01- janvier/février 2006
- [13]. Camut A. Mise en place du contrôle terminal des préparations d'anticancéreux Injectables par spectrométrie UV-visible-IRTF, Multispec® à l'Unité de Pharmacie Clinique et cancérologique de l'Hôpital Bon Secours de Metz : aspects analytiques et organisationnels [Thèse]. Nancy : Université Henri Poincaré, 2009.110p.
- [14]. Shen Z, Hou D, Zhang P, Wang Y, Zhang Y, Shi P, et al. Lead-based paint in children's toys sold on China's major online shopping platforms. Environmental pollution. 22 May 2018;241 (2018): 311-8.

- [15]. Guney M, Kismelyeva S, Akimzhanova Z, Beisova K. Potentially toxic elements in toys and children's jewelry: A critical review of recent advances in legislation and in scientific research. *Environ Pollut.* 2020 Avr 28 ;264(2020) 114-627.
- [16]. Journal officiel de la République algérienne N°85. Décret exécutif n°97-494 du 21 Chaâbane 1418 correspondant au 21 Décembre 1997 relatif à la prévention des risques résultant de l'usage des jouets, p8.
- [17]. Réglementation| Ministère du commerce Algérie [internet]. Disponible sur : <https://www.commerce.gov.dz/fr/reglementation/arrete-interministeriel-du-28-decembre-1997>
- [18]. Réglementation| Ministère du commerce Algérie [internet]. Disponible sur : <https://www.commerce.gov.dz/fr/reglementation/arrete-interministeriel-du-31-decembre-2008>.
- [19]. Guide pratique Agence Régionale de Santé du Centre Direction santé publique et environnementale Le saturnisme Intoxication par le plomb Agence Régionale de Santé du Centre. Direction santé publique et environnementale. Le saturnisme : Intoxication par le plomb. ARS du Centre; septembre 2010. Chef de projet : Monique Titton. Collaborateurs : Thos AL, Albouy J, Ségovia-Kueny S, Coly J, Nicolas C.
- [20]. Al-Qutob M, Asafra A, Nashashibi T. Qutob AA. Determination of Different Trace Heavy Metals in Children's Plastic Toys Imported to the West Bank/Palestine by ICP/MS- Environmental and Health Aspects. *J. Environ. Pro.* Sep 2015;5(12):1104-10.
- [21]. Ismail SNS, Mohamad NS, Karuppiyah K, Abidin EZ, Rasdi I, Praveena SM. Heavy metals contents in low-priced toys. *J. Eng. Appl. Sci.* Mar 2017;12(5):1499-1509.
- [22]. Bechlaghem YS, Bendimerad AS. Étude toxicologique des métaux lourds dans les jouets destinés aux enfants de moins de 36 mois [Mémoire]. Tlemcen : Université Abou Beker Belkaid ; 2021.85p.
- [23]. Miller GZ, Harris ZE. Hazardous metals in vintage plastic toys measured by a handheld x-ray fluorescence spectrometer. *J. Environ. Health* Feb 2015; 77(6):8–13.
- [24]. Cui X, Li S, Zhang S, Fan Y, Ma L. Toxic metals in children's toys and jewelry: coupling bioaccessibility with risk assessment. *Environ. Pollut.* Mai 2015; 200 :77-84.
- [25]. Sindiku OK, Osibanjo O. Some priority heavy metals in children toy's imported to Nigeria. *Journal of Toxicology and Environmental Health Sciences*; Avr 2011; 3(4):109-115.
- [26]. Statista [Internet] US Geological Survey; 2013-2019; consulté le 22 Mar 2023; Disponible sur:<https://fr.statista.com/statistiques/565209/principaux-pays-producteurs-de-plomb>
- [27]. Journal officiel de l'Union européenne : RÈGLEMENT (CE) No 765/2008 DU PARLEMENT EUROPÉEN ET DU CONSEIL du 9 juillet 2008 ; fixant les prescriptions relatives à l'accréditation et à la surveillance du marché pour la commercialisation des produits et abrogeant le règlement (CEE) no 339/93 du Conseil, p 35.