

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE. MINISTERE
DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou
Faculté de Médecine
Département de Pharmacie



Mémoire de Fin d'Etudes/Thèse d'exercice

N° d'ordre : 027/FM/DP/2016

Présenté(e) et soutenu(e) publiquement

Le : 03 Juillet 2016

Pour obtenir

Le Diplôme d'Etat de Docteur en Pharmacie

Thème

**Dosage des éléments traces métalliques dans les
feuilles de frêne oxyphylle**

Réalisé(e) par : BOUDJEMPLINE Abdelbassir

Membres du jury :

Dr A. DAHMOUNE	MA	Faculté de Médecine	UMMTO	Présidente de jury
Dr A. BOURKAIB	MA	Faculté de Médecine	UMMTO	Promotrice
Dr F. KESSAL	MA	Faculté de Médecine	UMMTO	Examinatrice

Promotion : 2015-2016

Dosage des éléments traces métalliques
dans les feuilles de frêne oxyphylle

Remerciements

En premier lieu, je remercie ma promotrice, le Dr A. BOURKAIB de m'avoir proposé ce sujet qui m'a permis d'approfondir mes connaissances ; je la remercie aussi pour sa disponibilité, son aide et son soutien.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance au Dr A. DAHMOUNE et la remercier très sincèrement pour l'honneur qu'elle me fait en acceptant de présider le jury.

Mes grands remerciements vont au Dr F. KESSAL qui a accepté d'être membre du jury.

Je remercie tout particulièrement le Pr ALAMIR Directrice générale du centre national de toxicologie (CNT) pour avoir eu la gentillesse d'accepter de réaliser une partie de ce travail au CNT.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent au Dr AMHIS, Dr CHIKOUCHE, Mme DJERROUD et l'ensemble du personnel du CNT ayant participé à ce travail.

Je tiens également à remercier le Dr MEKACHER pour nous avoir permis de réaliser des essais au niveau du laboratoire de toxicologie de la faculté de médecine de Tizi Ouzou.

TABLE DES MATIERES

<i>Introduction générale/Objectif</i>	01
Partie Théorique	04
<i>Chapitre 01 : Le Frêne</i>	05
1. Introduction.....	06
2. Classification systématique.....	06
3. La culture du Frêne en Algérie.....	06
4. Description du frêne oxyphylle.....	08
4.1. Répartition Géographique.....	08
4.2. Description botanique.....	08
4.3. Culture du frêne oxyphylle.....	09
5. Propriétés thérapeutiques du frêne Oxyphylle.....	10
5.1. Composition phytochimique.....	10
5.2. Usage traditionnel.....	10
5.3. Usage en médecine.....	10
5.4. Indications.....	11
5.5. Modes d'emploi et Posologie.....	11
6. Propriétés dépolluantes du frêne.....	12
<i>Chapitre 02 : Les Eléments traces métalliques</i>	13
1. Introduction.....	14
2. Etudes des éléments traces métalliques : plomb, cadmium, zinc et cuivre.....	15
2.1. Le plomb.....	15
2.1.1. Introduction.....	15
2.1.2. Historique du plomb.....	15
2.1.3. Propriétés physiques du plomb.....	16
2.1.4. Propriétés chimiques du plomb.....	16
2.1.5. Principaux composés du Plomb.....	16
2.1.6. Utilisations du plomb.....	17
2.1.7. Origines de la pollution au plomb.....	17
2.1.8. Intoxication au plomb.....	18
2.2. Le cadmium.....	19
2.2.1. Introduction.....	19
2.2.2. Historique du cadmium.....	20
2.2.3. Propriétés physiques du cadmium.....	20
2.2.4. Propriétés chimiques du cadmium.....	20
2.2.5. Principaux composés du cadmium.....	20
2.2.6. Utilisations du cadmium.....	21
2.2.7. Origines de la pollution au cadmium.....	21
2.2.8. Intoxication au cadmium.....	22
2.3. Le zinc.....	24

2.3.1. Introduction.....	24
2.3.2. Historique du zinc.....	24
2.3.3. Propriétés physiques du Zinc.....	24
2.3.4. Propriétés chimiques du Zinc.....	25
2.3.5. Principaux composés du zinc.....	25
2.3.6. Utilisations du zinc.....	25
2.3.7. Origines de la pollution au zinc.....	26
2.3.8. Intoxication au zinc.....	26
2.4. Le cuivre.....	28
2.4.1. Introduction.....	28
2.4.2. Historique du Cuivre.....	29
2.4.3. Propriétés physiques du Cuivre.....	29
2.4.4. Propriétés chimiques de Cuivre.....	30
2.4.5. Principaux composés du cuivre.....	30
2.4.6. Utilisations du Cuivre.....	30
2.4.7. Origines de la pollution au Cuivre.....	31
2.4.8. Intoxication au cuivre.....	31
Partie Expérimentale	33
Chapitre 01 : Appréciation du trafic routier et récolte des échantillons	34
1. Appréciation du trafic routier.....	35
1.1. Sites d'échantillonnage sélectionnés.....	35
1.2. Présentation des sites de prélèvements.....	36
1.3. Estimation de l'intensité du trafic routier au voisinage des sites d'échantillonnage.....	37
1.3.1. Méthodes de comptage.....	37
1.3.2. Résultats des comptages.....	38
1.4. Evaluation de la consommation des carburants au niveau local.....	39
1.4.1. Essence et gasoil.....	39
1.4.2. L'essence et le plomb.....	40
1.5. Discussion.....	41
2. La récolte des feuilles de frêne.....	41
2.1. Matériels.....	41
2.2. Méthode.....	43
2.2.1. Récolte.....	43
2.2.2. Le transport des échantillons.....	43
2.2.3. Séchage des feuilles.....	44
2.2.4. Conservation.....	44
2.3. Identification botanique.....	44
Chapitre 02 : Dosage du plomb et du cadmium dans les mixtures herbales	49
1. Préparation d'une mixture herbale à base de feuilles de frêne.....	50
1.1. Matériel.....	50
1.2. Méthode.....	50
2. Minéralisation.....	50
2.1. Principe de la digestion par micro-ondes.....	51

2.2. Matériels.....	52
2.3. Méthode.....	55
2.4. Précautions.....	55
3. Dosage du plomb et du cadmium par spectroscopie d'absorption.....	
atomique électrothermique.....	56
3.1. Matériel.....	56
3.2. Méthode.....	57
3.2.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.....	57
3.2.2. Appareillage.....	58
3.2.2.1. La source primaire.....	59
3.2.2.2. L'atomiseur : four en graphite.....	61
3.2.2.3. Un monochromateur.....	62
3.2.2.4. Un photomultiplicateur.....	63
3.2.2.5. Un enregistreur.....	63
3.2.2.6. Le Correcteur d'absorption non spécifique ANS : par effet ZEEMAN.....	63
3.3. Mode opératoire.....	64
3.3.1. Etapes initiales.....	64
3.3.2. Dosage du plomb.....	65
3.3.2.1. Conditions analytiques.....	65
3.3.2.2. Préparation des solutions étalon de 50 ppb et 100 ppb.....	65
3.3.2.3. Calibration.....	66
3.3.2.4. Résultats de la calibration et des contrôles.....	67
3.3.2.5. Lancement des échantillons.....	69
3.3.3. Dosage de cadmium.....	69
3.3.3.1. Conditions analytiques.....	69
3.3.3.2. Préparation de la solution étalon à 5 ppb.....	70
3.3.3.3. Calibration.....	70
3.3.3.4. Résultats de la calibration et des contrôles.....	70
3.3.3.5. Lancement des échantillons.....	72
4. Résultats.....	72
4.1. Résultats du dosage du plomb.....	72
4.2. Résultats du dosage du cadmium.....	75
5. Discussions.....	75
Conclusion	78
Bibliographie.....	81

LISTE DES ABREVIATIONS

- ♦ APG : Angiosperm Phylogeny Group.
- ♦ PM10 : Particules de diamètre inférieur à 10 micromètre.
- ♦ ETM : Eléments traces métalliques.
- ♦ PVC : Polychlorure de vinyle.
- ♦ CIRC : Centre International pour la Recherche sur le Cancer.
- ♦ LDL : Lipoprotéines de basse densité.
- ♦ HDL : Lipoprotéines de haute densité.
- ♦ U.S.EPA : Agence américaine de protection de l'environnement.
- ♦ CNT : Centre National de Toxicologie.
- ♦ PTFE : Polytétrafluoroéthylène.
- ♦ SAA : Spectrophotomètre d'absorption atomique.
- ♦ HCL : Holog cathode lampe.
- ♦ EDL: Electrodeless Discharge Lamp.
- ♦ LQ : Limite de quantification.

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 01 : Principales forêts constituées d'arbres de frêne en Algérie	07
Tableau 02 : Intensité du trafic routier dans les sites : Tizi N'bechar, Alkaria et Léchabane.....	38
Tableau 03 : Augmentation de la consommation des carburants entre 2007 et 2013 dans la dite station.....	39
Tableau 04 : Caractéristiques différentielles entre le frêne élevé, le frêne oxyphylle et le frêne dimorphe	45
Tableau 05 : Programme thermique du plomb.....	65
Tableau 06 : Les absorbances correspondant à la gamme de calibration (plomb).....	67
Tableau 07 : Programme thermique du cadmium.....	69
Tableau 08 : Les absorbances correspondant à la gamme de calibration (cadmium).....	71
Tableau 09 : La concentration du plomb dans les cinq échantillons étudiés.....	73
Tableau 10 : Comparaison de la moyenne du plomb entre les sites exposés et ceux qui ne sont pas exposés au trafic routier	74
Tableau 11 : Résultats du dosage du cadmium dans les différents sites étudiés.....	75

LISTE DES FIGURES

Figure 01 : Conditions idéales pour une meilleure croissance du frêne oxyphylle	09
Figure 02 : Situation géographique des sites d'échantillonnage.....	36
Figure 03 : Comparaison de l'intensité du trafic routier mesuré dans les trois premiers sites	38
Figure 04 : Représentation graphique de l'augmentation de la consommation des carburants entre 2007 et 2013 dans la dite station	39
Figure 05 : Comparaison de la quantité de l'essence sans plomb distribuée en 2013 par rapport à la quantité de l'essence au plomb distribuée dans la même année dans une station de distribution localisée à côté du site 01.....	40
Figure 06 : Un sécateur	42
Figure 07 : Une paire de ciseaux	42
Figure 08 : Une simple canne à sommet recourbée.....	42
Figure 09 : Arbres avec tronc court.....	46
Figure 10 : Bourgeon de couleur brune.....	47
Figure 11 : Fruits en grappes, ovales lancéolés.....	47
Figure 12 : Feuilles lancéolées dentées en scie a) feuille avec 11 folioles b) feuille avec 13 folioles	48
Figure 13 : Minéralisation par micro-onde, système fermé.....	51
Figure 14 : Four à micro-ondes de la marque SINEO.....	52
Figure 15 : Réacteurs.....	53
Figure 16 : Plateau (rotor).....	53
Figure 17 : Visseuse/dévisseuse de la marque HITACHI.....	54
Figure 18 : Spectrophotomètre d'absorption atomique, SAA800.....	56
Figure 19 : Les éléments d'un appareil d'absorption atomique à flamme ou à four.....	58
Figure 20 : Lampe à cathode creuse.....	60
Figure 21 : Lampe EDL.....	61
Figure 22 : Four en graphite.....	61
Figure 23 : Courbe d'étalonnage du plomb.....	68
Figure 24 : Courbe d'étalonnage du cadmium.....	71

Figure 25 : Représentation graphique de la teneur en plomb dans les cinq échantillons étudiés.....	73
Figure 26 : Comparaison entre la moyenne du plomb mesurée dans les feuilles de frêne exposées à la pollution routière avec celle mesurée dans les feuilles qui ne sont pas exposées	74

INTRODUCTION GENERALE

Introduction

L'utilisation des plantes médicinales pour des objectifs thérapeutiques est une pratique ancienne qui est encore très courante à travers le monde. Les données de l'organisation mondiale de la santé indiquent que 80% de la population totale des pays en développement continuent de traiter leurs problèmes de santé avec des remèdes traditionnels [1].

En particulier, et en profitant de la richesse naturelle du pays, les algériens ont l'habitude de se traiter par la multitude de plantes poussant sur le territoire nationale qui représente une réserve intarissable de plantes aux propriétés médicinales avérées.

Parmi les plantes médicinales utilisées on cite le frêne, qui est représenté notamment par trois espèces en Algérie. La plus fréquente dans le nord et particulièrement en Kabylie, est le frêne oxyphylle (*Fraxinus angustifolia*) [2]. Ses propriétés thérapeutiques sont connues depuis très longtemps chez les populations paysannes. Les feuilles de frêne sont antirhumatismales, laxatives, antigoutteuses, sudoriques et diurétiques ; comme d'autres plantes diurétiques, elles sont utiles en complément de régimes amincissants [3].

La pollution de l'environnement par les métaux a augmenté ces dernières décennies. Les origines de contamination métallique dans l'environnement sont très nombreuses. Les plus importantes sont d'origine anthropique ; le trafic routier est une source majeure de pollution atmosphérique dont les effets nocifs ont été prouvés. La pollution d'origine routière, liée aux gaz d'échappement, à l'usure des pneus, des plaquettes de freins, de la chaussée et des équipements de la route, forme une contamination qui affecte directement l'environnement de proximité, surtout par dépôts atmosphériques secs et humides [4].

Le frêne est souvent planté en bord de route, il résiste bien à la pollution et figure parmi les plantes qui permettent la réduction de divers polluants.

Ce travail s'inscrit dans la problématique suivante : Les plantes récoltées au bord des routes, y compris les feuilles de frêne, peuvent-elles contenir une quantité plus ou moins élevée d'éléments toxiques tels que les métaux lourds ? Et leur consommation, pour des raisons thérapeutiques en usage traditionnel, expose-t-elle l'utilisateur aux éléments traces métalliques, à l'origine d'effets nuisibles pour la santé ?

Objectif :

L'objectif de ce travail est d'évaluer le risque d'exposition des consommateurs de feuilles de frêne, provenant de sites exposés au trafic routier, aux éléments traces métalliques toxiques ; pour cela le dosage des éléments : plomb, cadmium, zinc et cuivre dans des feuilles de frêne récoltées dans des sites à proximité de routes à circulation importante et dans des sites éloignés du trafic routier a été envisagé pour pouvoir comparer par la suite les taux de ces éléments entre les feuilles des deux sites et de vérifier si les taux obtenus sont dans les normes.

Le travail qu'on présente dans ce mémoire comprend quatre chapitres organisés en deux parties, théorique et expérimentale. Le premier chapitre est consacré à un rappel sur les caractères botaniques et thérapeutiques du frêne. Dans le deuxième chapitre on résume les propriétés physicochimiques, les origines de contamination ainsi que les effets du plomb, cadmium, zinc et cuivre sur la santé.

La récolte des différents échantillons des feuilles de frêne et la description des sites de récolte sont rapportées dans le troisième chapitre. Les résultats du dosage des métaux étudiés font l'objet de chapitre 4, après un rappel sur le principe de la méthode de dosage, on présente les résultats expérimentaux obtenus.

PARTIE THEORIQUE

CHAPITRE 01 : LE FRENE

1. Introduction

Le frêne est un arbre très répandu dans les pays méditerranéens et il a été très largement utilisé au cours de l'histoire. L'origine du nom frêne provient du latin *Fraxinus* « foudre », car isolé, il attire la foudre ou du grec *phraxis* qui signifie la haie ou la séparation [5]. Le frêne représentait le symbole du bonheur conjugal, la stabilité absolue, la fécondité et la sagesse chez les Romains, les Grecs anciens, en Europe du Nord et dans le midi de la France respectivement. Le frêne participe à la stabilisation des pentes et sols fragiles par le biais de son réseau racinaire dense ; ses feuilles ont été utilisées pour l'alimentation du bétail. Le bois de frêne est résistant et très clair, presque blanc [6]. Les populations paysannes ont connu depuis longtemps les propriétés thérapeutiques des fruits, des feuilles et de l'écorce de frêne. Ainsi, ces derniers ont constitué un composant indispensable des traitements utilisés contre plusieurs affections. Les feuilles de frêne ont des propriétés anti-inflammatoires, diurétiques, laxatives, antirhumatismales et antigoutteuses alors que l'écorce possède une action fébrifuge [7].

2. Classification systématique

Le genre *Fraxinus*, selon la classification APG III (Angiosperm Phylogeny Group), appartient:

- À la classe des Angiospermes.
- À la sous-classe des Triporées.
- Au clade des Astéridées.
- À l'ordre des Lamiales.
- À la famille des Oléacées [8].

3. La culture du Frêne en Algérie

En Algérie, les frênes sont très abondants dans les villages et dans les montagnes, bordant les rivières ou les routes et ils sont largement utilisés en tant que fourrage. La culture des frênes fourragers est particulièrement développée en Petite et en Grande Kabylie ; ses feuilles sont recueillies et desséchées par les habitants du Djurdjura pour servir de fourrage d'hiver à leurs bestiaux [9]. Cet arbre constitue une essence forestière assez importante dans quelques vallées élevées de l'Aurès et dans les ravins des Hauts-Plateaux à l'ouest de l'Aurès [10]. Le frêne est aussi un bel arbre que l'on trouve en ornement le long des routes ; il apporte

de l'ombre et embellit le paysage, c'est le cas du tunnel vert des frênes séculaires, situé sur un tronçon de la route nationale N°12 entre Bejaïa et El-Kseur.

Une étude réalisée au milieu du dix-neuvième siècle (1854) a montré que les frênes ont été localisés presque toujours sur les bords des lacs ou des ruisseaux, au centre et à l'est de l'Algérie alors qu'ils ont été rares à l'Ouest ; le tableau ci-dessous indique la superficie et la position des principales forêts constituées d'arbres de frêne à cet époque (on peut trouver aussi dans ces mêmes forêts les espèces suivantes : des saules, des chênes, des lièges, des peupliers ou des ormes) [11] :

Tableau 01: Principales forêts constituées d'arbres de frêne en Algérie [11].

Nom de forêt	Situation	Etendue approximative (Hectare)
<i>Mazafran</i>	4 km au Sud-Ouest de Koléah	4400
<i>Karésas</i>	30 km au Sud-Ouest de Koléah	9000
<i>Ouad-el-Kébir</i>	17 Km au Sud-Est d'El Kala	800
<i>Bouglés</i>	25 Km au Sud-Est d'El Kala	300
<i>Mafrag</i>	40 à 50 Km au Sud-Est d'El Kala	675
<i>Cheffia</i>	38 Km au Sud d'El Kala	100
<i>Seybouse</i>	28 Km au Sud-Est d'Annaba	200
<i>Saf-Saf</i>	2 Km à l'Ouest de Skikda	500
<i>Forêt de Batna</i>	4 Km au Nord de Batna	200

Actuellement la superficie de forêts constituées par les frênes, les thuyas et les genévriers est estimée à 124000 Hectares par les services de la direction générale des forêts en Algérie [12].

En conclusion, les frênes constituent une des principales plantes fourragères en Algérie et leur culture pratiquée par les habitants est sans doute très ancienne [9].

Le dosage des éléments traces métalliques ETM réalisé au cours de ce travail et qui fait l'objet de ce mémoire a été fait sur les feuilles de Frêne oxyphylle, l'espèce la plus abondante dans la zone d'étude.

4. Description du frêne oxyphylle

4.1. Répartition Géographique

Le frêne oxyphylle se trouve dans toute l'Europe méridionale et orientale, l'ouest de l'Asie et dans le nord de l'Afrique (nord de l'Algérie et du Maroc). Sa distribution se prolonge de l'Espagne et du Portugal à l'ouest, vers la Turquie, la Syrie, le Caucase, l'Iran et le sud de la Russie à l'est [13].

4.2. Description botanique

L'arbre de frêne oxyphylle a une couronne légèrement irrégulière. C'est un arbre avec une hauteur maximale de 25 m. Ses rameaux et ses pétioles sont glabres et ses bourgeons sont marrons. La branche maîtresse se développe de manière rectiligne alors que les branches latérales poussent vers le haut de manière inclinée. La couleur des rameaux varie du vert olive au gris vert. Les feuilles sont grandes 12-25 cm, glabres, constituées de 5 à 13 folioles. Les folioles sont oblongues, dentées en scie, lancéolées, acuminés, les dimensions des folioles sont 4-9 x 1,5-2,5 cm.

Le système de reproduction du frêne oxyphylle tend vers l'androdioécie : il existe des fleurs hermaphrodites (étamine et pistil) et des fleurs mâles. Son pollen est dispersé par le vent, l'inflorescence est formée de fleurs disposées en grappes allongées, longue de 3 à 7 cm et ramifiées. Son fruit, la samare est de forme ovale lancéolée, aigüe au sommet [14-16].

La drogue est composée par les feuilles séchées. La récolte se fait au début de l'été, dans la période allant de mai à juillet, ensuite on sépare les folioles des pétioles : on récupère uniquement les folioles alors que les pétioles sont rejetés. La dessiccation se réalise à l'ombre, ensuite on laisse les folioles dans une pièce un peu fraîche pour reprendre un peu de souplesse avant de les emballer. La poudre de feuille de frêne montre sous microscope les éléments suivants : des fragments de limbe avec un épiderme inférieur à nombreux stomates, quelques poils tecteurs coniques unisériés, composés d'une ou deux cellules à paroi épaisse [3,17].

4.3. Culture du frêne oxyphylle

Le frêne oxyphylle montre une croissance intéressante, pour obtenir rapidement un arbre ornemental qui pousse facilement le long des routes et des boulevards ; cependant, la croissance est souvent moins rapide lorsque cet arbre est planté dans un sol pauvre que dans un sol nutritif ; le frêne oxyphylle préfère un climat doux et des précipitations entre 400 et 800 mm, il aime la chaleur et un sol faiblement acide à basique avec un pH optimum dans la gamme 5,0-8,0. Il pousse bien sur les sols humides, riches et bien drainés. Cet arbre préfère des sols aérés ou même les argiles sableuses moyennement compactées. Il demande une exposition ensoleillée [14]. Les conditions idéales pour une meilleure croissance de frêne oxyphylle sont résumées ci-dessous :

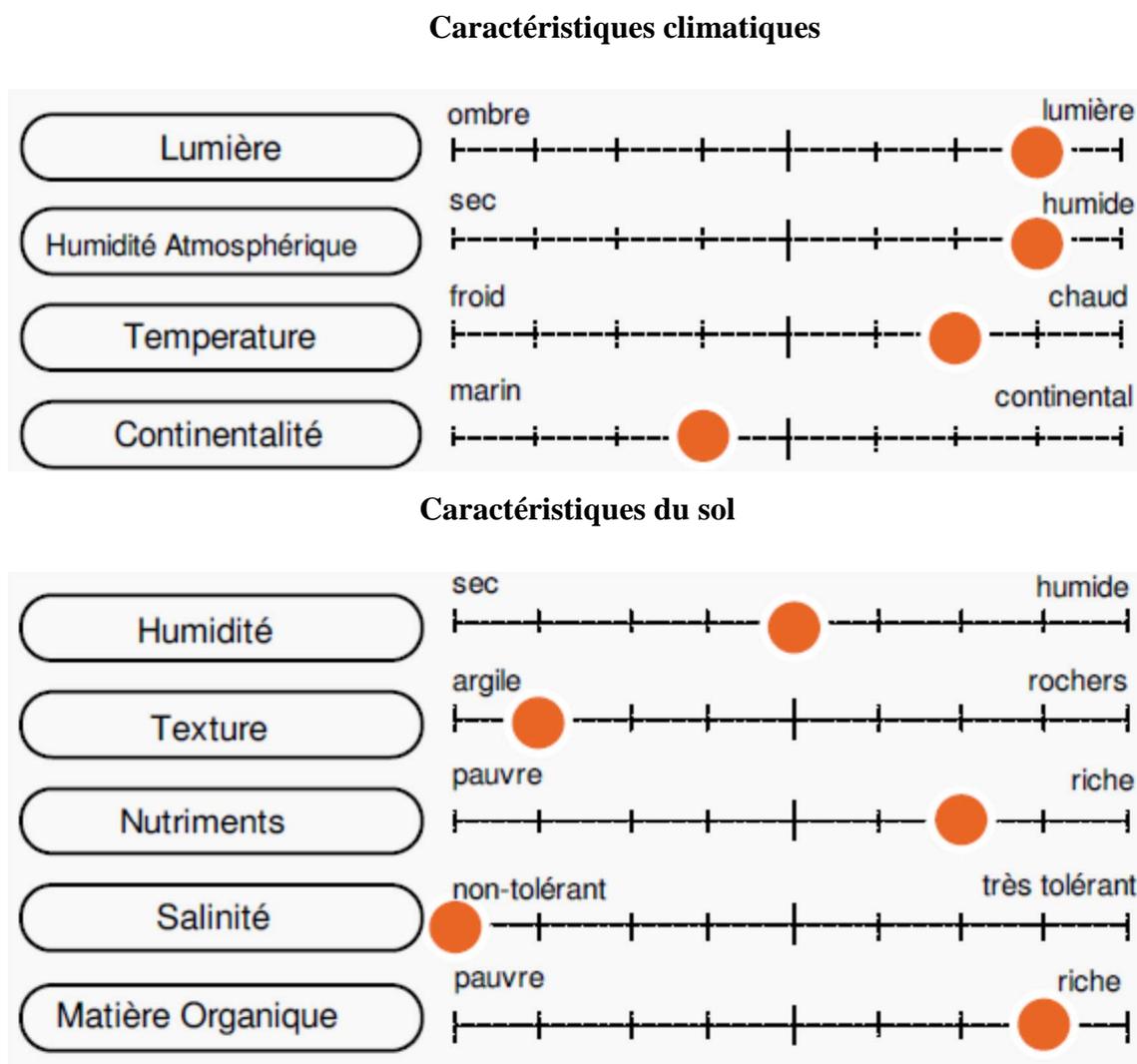


Figure 01 : Conditions idéales pour une meilleure croissance du frêne oxyphylle [18].

5. Propriétés thérapeutiques du frêne Oxyphylle

Les feuilles et les fruits du frêne sont diurétiques, antirhumatismaux, antigoutteux, sudorifiques et laxatives. Ainsi, les infusions de feuilles sont recommandées dans les cures de drainage et de désintoxication de l'organisme. L'écorce est connue pour ses propriétés fébrifuges et antigoutteuses [3,19].

5.1. Composition phytochimique

Le frêne oxyphylle renferme les composés suivants :

- Les Coumarines.
- Les Séco-iridoïdes.
- Les Lignanes.
- Les Flavonoïdes.
- Les Phénylpropanoïdes.
- Les composés phénoliques simples [15].

5.2. Usage traditionnel

L'emploi de la décoction des feuilles de frêne contre le rhumatisme et la goutte repose sur une expérience séculaire. C'est ainsi que le docteur Peyraud (1852) atteint de la goutte pendant une longue période, sans amélioration en utilisant les moyens thérapeutiques officiels, a raconté qu'il s'en trouva si bien grâce à l'usage des feuilles de frêne. Le docteur Delarue dans cette même période a traité avec succès sa mère par les feuilles de frêne ; la patiente était atteinte de goutte rhumatismale chronique, avec difficulté de mouvements. Les docteurs Pouget (1952), Cazin (1858) et Decaux (1939) ont prescrit avec succès ce remède chez les arthritiques et les goutteux.

À la place des feuilles, les samares qui renferment une quantité importante de principes actifs peuvent être employées. En ce qui concerne l'écorce, elle a été indiquée contre la goutte, la diarrhée et la dysenterie chronique [3].

5.3. Usage en médecine

Les propriétés diurétiques et antirhumatismales de la plante de frêne ont été certifiées par la médecine officielle qui a employé le frêne dans quelques médicaments : Phytodolor[®], Aromalgy[®] et Orthocynol[®] [8,19].

Récemment Atmani Djebbar, enseignant chercheur à l'université de Bejaia, et ses collègues ont effectué quelques études sur les propriétés du frêne oxyphylle ; les résultats obtenus contribuent à valider les propriétés thérapeutiques de cette plante médicinale :

- Les extraits organiques et aqueux des feuilles et d'écorce de frêne oxyphylle récoltées dans la région de Bejaia ont présenté un pouvoir inhibiteur sur un ensemble de sept souches de bactéries (*Klebseilla oxytoca*, *Salmonella enterica*, *Shigella sonnée*, *Vibrio cholera*, *Micrococcus luteus*, *Staphylococcus aureus* et *Escherichia coli*), deux souches de champignons (*Aspergillus fumigatus* et *Trichophyton mentagrophyte*) et trois espèces de candida (*C. albicans*, *C. tropicalis* et *C. glabrata*) [20].
- L'activité analgésique du frêne oxyohylle a été démontrée, ses extraits ont inhibé significativement la réponse à la douleur provoquée par l'acide acétique et l'échauffement thermique d'une plaque chauffante, ceci de manière dose dépendante [21].
- L'activité anti-inflammatoire est évaluée à l'aide du modèle de l'œdème plantaire induit chez la souris par la carragénine ; l'administration intra-gastrique de l'extrait d'écorce à la dose de 200 mg/kg a produit une inhibition modérée le long de l'expérience [22].
- Les extraits de frêne oxyphylle ont une forte activité anti-radicalaire sur les radicales : le 1,1-diphényl-2-picrylhydrazyl (DPPH) et le peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) [23].

5.4. Indications

Médication antigoutteuse, antirhumatismale, diurétique, laxative et fébrifuge.

5.5. Modes d'emploi et Posologie

- **Décoction des feuilles ou simple infusion** : 10 à 20 grammes de feuilles sèches pour 200 grammes d'eau ; une tasse toute les trois heures ; en même temps 2 ou 3 lavements par jour de la même préparation.
- **Décoction prolongée des semences** : 10 à 30 grammes dans un litre d'eau.
- **Poudre de semences** : 4 à 15 grammes par tasse dans une tisane. Dans le cas des vieux arthritiques, la dose peut aller jusqu'à 125 grammes de poudre par litre d'eau bouillante.
- **Décoction d'écorce** : 15 à 60 g d'écorce pour un litre d'eau (5mn d'ébullition). une tasse avant chaque repas.

- **À l'extérieur** : décoction de feuilles, pour lavements, lotions et cataplasmes : 40 à 125 grammes par litre d'eau [3].

6. Propriétés dépolluantes du frêne

Au voisinage de l'autoroute l'air est plus ou moins pollué par les émissions de trafic routier. Un environnement plus sain peut être obtenu par les plantes ; la réalisation d'une barrière verte absorbe les polluants atmosphériques et diminue leur nocivité. La vitesse du vent qui traverse cette barrière est diminuée aussi ce qui favorise la sédimentation des particules.

Le phénomène d'adsorption des particules a lieu sur toutes les surfaces externes de végétaux en particulier les feuilles. Une étude néerlandaise sur ce phénomène montre qu'une réduction de 15 à 20 % de la pollution due aux particules de diamètre inférieur à 10 micromètre est obtenue. Une autre étude effectuée en Californie montre que l'impact des arbres sur la diminution de la pollution atmosphérique varie selon la taille des particules : les grosses particules sont retenues beaucoup plus par les espèces possédant une grande surface ainsi que celles qui présentent une surface collante, alors que les particules fines sont capturées par les espèces qui présentent une bonne surface et une structure de feuillage complexe, permettant ainsi le passage d'un flux d'air important et la fixation de ces particules [24]. Cependant, les conditions au voisinage de l'autoroute ne favorisent pas la croissance optimale des végétaux, dont pas mal d'espèces sont incapables de croître dans un endroit pollué. Heureusement, d'autres espèces résistent bien à la pollution ; parmi elles, on trouve le frêne qui figure parmi les plantes qui permet la réduction de divers polluants [25], son effet sur la qualité de l'air est même meilleur en comparaison avec d'autres plantes (*Platanus acerifolia*) [26] ; en conséquence, il est conseillé de le planter aux bords des routes. Par exemple, l'annexe technique à la note méthodologique sur les études d'environnement pour les projets routiers conseille d'utiliser le frêne avec d'autres plantes (Pin de Corse, Cyprès de Leyland, platane, érable...) pour réaliser une bande végétale de 10 mètres de profondeur, dans le but de réduire la pollution due au trafic routier [24].

CHAPITRE 02 : LES ELEMENTS TRACES METALLIQUES

1. Introduction

Les éléments traces métalliques (ETM) sont des éléments présents en faibles concentrations dans la croûte terrestre ou les organismes vivants. Certains ETM sont des oligo-éléments indispensables aux processus biologiques, mais néfastes à des teneurs élevées, c'est le cas du zinc et du cuivre. D'autres ETM sont toxiques à de très faibles concentrations, c'est le cas du plomb et du cadmium.

Les ETM constituent une préoccupation majeure dans le domaine de l'environnement à cause de leur toxicité. L'exposition des êtres vivants à ces éléments peut avoir des origines diverses. Elle peut être industrielle, domestique, agricole ou encore engendrée par le trafic routier. Dans le cas d'une étude sur les polluants dû au trafic routier, les éléments traces métalliques considérés sont : le plomb, le cadmium, le zinc et le cuivre, ce choix étant justifié par les raisons suivantes :

■ Le plomb (Pb)

La pollution plombée provient essentiellement de la combustion d'essence automobile (essence au plomb). Les freins sont aussi une importante source de plomb. En plus, le plomb est présent dans les pneumatiques, les lubrifiants et les sels de déverglacement [27].

■ Le cadmium (Cd)

La quantité de cadmium émise par le trafic routier est faible, elle est due à l'utilisation du cadmium comme stabilisant des caoutchoucs et d'additifs des lubrifiants. Le cadmium et le zinc sont souvent associés car le cadmium est l'impureté liée au zinc [27].

■ Le zinc (Zn)

Les émissions automobiles de zinc correspondent aux additifs utilisés dans les lubrifiants, il est également présent dans les pneumatiques et surtout dans les glissières de sécurité et des clôtures [27].

■ Le Cuivre (Cu)

Pour le transport routier, les émissions de cuivre sont induites par l'usure des plaquettes de freins, la corrosion des barrières de sécurité galvanisées et les poussières émises par les pots catalytiques [28].

2. Etudes des éléments traces métalliques : plomb, cadmium, zinc et cuivre

2.1. Le plomb

2.1.1. Introduction

Le plomb est un élément de symbole Pb que l'on retrouve dans tous les compartiments environnementaux ; bien qu'il soit naturellement présent dans l'environnement terrestre et aquatique, la plus grande source provient des activités humaines [29]. Malgré son importance industrielle, l'utilisation de plomb a connu une grande réduction dans plusieurs champs d'applications dans les pays développés, à cause de ses effets toxiques ; par exemple ce métal n'est plus utilisé dans les peintures ni comme additif d'essence [30]. Malheureusement ce n'est pas le cas pour de nombreux pays sous-développés où se poursuivent un certain nombre de ces applications, y compris l'essence au plomb, qui s'ajoute à d'autres habitudes néfastes tel que le rejet direct des déchets contenant du plomb dans les sols et les cours d'eau, ou bien leur incinération directement à l'air libre. L'Algérie figure parmi les pays qui n'ont pas encore pris la décision d'interdire l'essence au plomb, où les véhicules utilisant ce carburant nocif circulent toujours.

2.1.2. Historique du plomb

Le plomb est un métal connu depuis très longtemps. Autour de 3000 ans av. JC, des composés du plomb étaient utilisés pour colorer et émailler des poteries en Egypte. À l'époque romaine, le plomb était employé pour la fabrication de monnaie, de la vaisselle et des canalisations [31]. Une grande expansion atlantique du plomb est liée à son emploi dans la fabrication des bronzes ternaires (alliage du plomb avec le cuivre et l'étain) ; l'alliage ajouté du plomb présente une faible température de fusion ainsi qu'une grande fluidité, des statues et des pièces coulées ont été produites à partir de cet alliage. L'utilisation du plomb a été largement répandue dans les deux derniers siècles. Son utilisation principale dans la seconde moitié du XX^{ème} siècle, était dans les carburants automobiles [31,32].

L'Algérie a figuré parmi les tous premiers pays du tiers-monde exportateurs de Plomb, mais elle n'est jamais devenue un gros producteur. Pendant quelques décennies (de 1855/60 à 1880/85) l'Algérie fut avec le Mexique les deux seuls pays du tiers-monde exportateurs de quantités significatives de Plomb [33].

2.1.3. Propriétés physiques du plomb

Le plomb appartient au groupe 14 du tableau périodique, c'est un métal lourd de couleur blanc bleuté. Son numéro atomique est 82 et sa masse atomique est de 207,2 g.mole⁻¹. Il est solide dans les conditions ambiantes de pression et de température. Son point de fusion est environ 327,46°C. Il est déformable, malléable et résiste bien à la corrosion, il est le plus mou de tous les métaux lourds. Sa densité est élevée (11,35) et son point d'ébullition est de 1749°C. Sa structure cristalline est cubique. Le plomb a quatre isotopes stables, ses conductivités électrique et thermique sont 4,81.10⁶ S.m⁻¹ et 35,3 W.m⁻¹.K⁻¹ respectivement [32,34].

2.1.4. Propriétés chimiques du plomb

L'état d'oxydation principale est : +II. Le plomb est attaqué par les bases à température élevée, il réagit aussi avec l'acide nitrique dilué, l'acide sulfurique concentré, les acides organiques et l'acide chlorhydrique. À la chaleur, le plomb se lie au soufre et aux halogènes, il réagit avec l'oxygène pour donner l'oxyde de plomb puis le minium. Il donne des alliages avec de nombreux métaux et peut se combiner avec différents atomes pour donner divers composés : carbonate de plomb, chromate de plomb.. [32].

2.1.5. Principaux composés du Plomb

- ☀ Le plomb tétraéthyle (C₂H₅)₄Pb.
- ☀ Le dioxyde de plomb β-PbO₂.
- ☀ Le minium Pb₃O₄.
- ☀ L'oxyde de plomb PbO.
- ☀ Le sulfate de plomb PbSO₄.
- ☀ Le chlorure de plomb PbCl₂.
- ☀ Le nitrate de plomb Pb(NO₃)₂.
- ☀ Le carbonate de plomb PbCO₃.
- ☀ Le sulfure de plomb PbS.
- ☀ Le chromate de plomb PbCrO₄ [32].

2.1.6. Utilisations du plomb

La fabrication des batteries acide-plomb destinées aux véhicules est la principale application du plomb au cours des dernières années. Il est également utilisé pour produire des munitions et des alliages. Il sert aussi dans la production des éléments suivants :

- Production d'essence au plomb. Le tétraéthyle de plomb est un agent antidétonant ajouté à l'essence pour augmenter le taux d'octanes.
- Équipements de véhicules à moteur.
- Revêtements de toitures, matériaux anti-bruit, équipement électrique et électronique.
- Peinture anticorrosive : le minium est un produit d'apprêt utilisé pour le fer et l'acier.
- Matériau de protection contre les rayonnements ionisants : grâce à sa densité élevée, le plomb est un bon matériau pour la protection contre les rayonnements émis par les écrans des téléviseurs et des ordinateurs et le matériel vidéo ; il est utilisé également dans la production des conteneurs de stockage des déchets radioactifs et des tabliers pour empêcher l'exposition aux rayons X.
- Verre et cristal : une meilleure transparence et une faible température de fusion peuvent être obtenues en ajoutant du plomb.
- Les propriétés semi-conductrices du sulfure de plomb sont utilisées dans les cellules solaires.
- Le nitrate de plomb est utilisé dans la pyrotechnie et dans l'industrie des allumettes.
- Le plomb est un stabilisant dans les conduites en plastique [31,32,35].

2.1.7. Origines de la pollution au plomb

2.1.7.1. Plomb d'origine naturelle

Le plomb d'origine naturelle résulte de l'érosion de la roche-mère, les débris sont ensuite transférés sous forme d'alluvions pour contribuer à la formation du sol. Dans l'atmosphère, les émissions de plomb proviennent de poussières volcaniques véhiculées par le vent [36,37].

2.1.7.2. Plomb d'origine anthropique

- Trafic routier : Emissions automobiles ; Une grande partie du plomb émis dans l'atmosphère provient de l'essence au plomb, de l'usure des pneus, de l'usure des plaquettes de frein et des lubrifiants.

- Le plomb rejeté dans l'environnement par l'industrie : la métallurgie du plomb, la fabrication de batteries, etc.
- Fumées de cigarettes.
- La dégradation (écaillage et décapage) des anciennes peintures intensifie l'exposition au plomb, de même pour les jouets recouverts de peinture au plomb ou contenant du plastique à base de plomb.
- La corrosion des matériaux de plomberie contenant du plomb, comme les tuyaux, les matériaux de soudure et les raccords, constitue la principale source de plomb dans l'eau potable.
- Nourriture : Aliments contaminés par des boîtes de conserve soudées au plomb ou cuits dans de la poterie vernissée, secteur agroalimentaire (engrais) et aliments cultivés sur des terres contaminées par le plomb [31,36,38].

2.1.8. Intoxication au plomb

Le plomb n'est pas indispensable au métabolisme de l'organisme et manifeste des effets toxiques ; sa présence dans les aliments et dans les boissons doit être réduite à la plus faible quantité possible ; l'organisation mondiale de la santé précise que la concentration en plomb dans l'eau potable ne doit pas dépasser 10 µg/l [39]. Le saturnisme est le nom de la maladie correspondante à l'intoxication aigue ou chronique au plomb.

2.1.8.1. Intoxication aigue au plomb

L'intoxication aigue se manifeste par :

- Une encéphalopathie (bénigne).
- Des troubles digestifs modérés et de brève durée.
- Une hémolyse modérée dose-dépendante.
- Une arthralgie.
- Une hépatite cytolytique dose-dépendante.
- Une atteinte tubulaire rénale (rare) [40].

2.1.8.2. Intoxication chronique au plomb

● **Atteinte hématologique**

L'interférence du plomb avec de nombreuses étapes enzymatiques sur la voie de l'hème entraîne l'inhibition de la synthèse d'hémoglobine ; il en résulte une anémie à la fois en diminuant la survie des hématies et en perturbant l'érythropoïèse.

● **Atteinte rénale**

L'exposition de longue durée au plomb provoque la néphropathie et des troubles de la fonction tubulaire ; on observe alors : une glycosurie, une hyperphosphaturie et une aminoacidurie. L'hyperuricémie entraînée par le plomb provoque la goutte.

● **Atteinte neurologique**

Le système nerveux est très sensible à l'intoxication au plomb ; chez l'adulte, les effets neurologiques se manifestent par des problèmes de concentration, fatigue, modification légère de comportement, dommages au niveau du système nerveux périphérique, ralentissement de la conduction nerveuse associée à une neuropathie périphérique. Chez l'enfant, l'intoxication au plomb peut avoir des effets permanents, déficit de l'intelligence psychométrique, de la parole, de faible quotient d'intelligence QI et diminution de l'acuité auditive [41].

2.1.8.3. Intoxication par les composés organiques du plomb

L'exposition au plomb tétraéthyle, soit à une grande dose pendant une courte période ou à une petite dose pendant une longue durée, entraîne une intoxication sévère du système nerveux central ; les symptômes observés dépendent de l'intensité de l'intoxication, qui peut être légère et se manifester par : la lassitude et l'excitation nerveuse (cauchemars, anxiété), tremblement, exagération des réflexes, contractions musculaires spasmodiques, bradycardie, hypotension vasculaire et hypothermie, ou être sévère entraînant une désorientation, des hallucinations, un état anxieux, une amnésie rétrograde et un coma [41,42].

2.1.8.4. Effet cancérigène du plomb

Les composés inorganiques du Plomb ont été classés par le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) dans le groupe 2A avec les agents qui sont probablement cancérigènes pour l'homme. Les composés organiques sont inclassables quant à leur cancérigénicité pour l'homme [35].

2.2. Le cadmium

2.2.1. Introduction

Le cadmium est un métal lourd de symbole Cd que l'on trouve à l'état naturel, sous forme de minéral, dans la croûte terrestre en combinaison avec d'autres éléments. Il est très souvent obtenu comme produit secondaire dans la production du zinc, du plomb ou du cuivre.

Les végétaux et les tissus animaux peuvent être contaminés par le cadmium ; on le retrouve en grande quantité dans la fumée de cigarette et en quantité considérable dans les produits alimentaires [43]. Il est considéré comme le métal du XX^e siècle car 65 % de la production mondiale a été réalisée lors de ces quelques dernières dizaines d'années [44]. Même à de faibles concentrations, le cadmium est l'un des métaux lourds les plus dangereux [45].

2.2.2. Historique du cadmium

Le mot cadmium vient du mot latin 'cadmia' ou du mot grec 'Kadmeia'. Le mot 'cadmia' est l'ancien nom pour 'calamine', qui est un minerai de zinc dont le professeur de métallurgie Friedrich Strömeier (1776-1835) en a extrait le nouvel élément pour la première fois en 1817. Strömeier a nommé ce nouveau métal « Cadmium » [46].

2.2.3. Propriétés Physiques du Cadmium

Le cadmium est un métal blanc argenté, malléable, ductile et résiste particulièrement à la corrosion [47]. Il appartient au groupe 12 de la classification périodique des éléments, sa masse molaire atomique est égale à 112,4 g/mol et son numéro atomique est égal à 48 [48]. Le cadmium a 8 isotopes naturels stables, sa température de fusion est de 321°C, sa masse volumique est 8,7 g.cm⁻³ à 20°C et sa température d'ébullition est de 767°C [32]. Le cadmium possède une bonne conductibilité électrique, à la température T=20°C, elle est de l'ordre de 13,6×10⁻⁶ S.m⁻¹, sa conductivité thermique égale à 103 W.m⁻¹.K⁻¹ [49].

2.2.4. Propriétés chimiques du Cadmium

L'ion Cd²⁺ constitue l'état d'oxydation le plus fréquent, Le cadmium réagit avec l'oxygène, le dioxyde de soufre, l'acide chlorhydrique et le dioxyde de carbone, il en résulte des oxydes de cadmium (CdO), des sulfures de cadmium (CdS), des hydroxydes de cadmium (Cd(OH)₂) et des chlorures de cadmium (CdCl₂) [44].

L'hydroxyde du cadmium Cd(OH)₂ est insoluble dans l'eau, il conduit à la précipitation du cadmium en solution aqueuse à pH alcalin. Les oxydes de cadmium (CdO) et les sulfures de cadmium (CdS) sont légèrement solubles dans l'eau [50].

2.2.5. Principaux composés du Cadmium

- ☀ L'oxyde de cadmium CdO.
- ☀ L'hydroxyde de cadmium Cd(OH)₂.

- ☀ Le chlorure de cadmium CdCl_2 .
- ☀ Le sulfure de cadmium CdS [32].

2.2.6. Utilisations du Cadmium

En raison de son prix de revient intéressant et de la maîtrise de sa technologie le cadmium est utilisé dans une large gamme d'applications :

- ☛ Le cadmium est utilisé pour le traitement des surfaces des autres métaux, ce qui lui donne une bonne résistance à la corrosion.
- ☛ L'un des principaux composés du cadmium, le sulfure du cadmium, est utilisé comme pigment sous le nom de jaune du cadmium (un pigment jaune). Il manifeste une stabilité élevée vis-à-vis de la lumière. Ces pigments sont utilisés dans le caoutchouc, la peinture, le verre et le papier.
- ☛ Les matières plastiques additionnées de cadmium deviennent plus stable ; c'est ainsi qu'une amélioration de la longévité des PVC (poly-chlorure de vinyle) est obtenue par addition de cadmium (15% de la consommation mondiale de cadmium).
- ☛ Le cadmium est utilisé comme stabilisateur des alliages dans l'industrie automobile.
- ☛ Fabrication des accumulateurs, des piles rechargeables Ni-Cd.
- ☛ Le cadmium est utilisé dans la fabrication des substances luminescentes (intégrées dans les écrans informatiques et de télévision).
- ☛ Les composés minéraux de cadmium sont utilisés dans les systèmes photovoltaïques et photosensibles, dans la fabrication des fusibles, des bâtons de soudure et dans les huiles à moteurs [46,47,51].

2.2.7. Origines de la pollution au Cadmium

2.2.7.1. Origine naturelle

Le cadmium est un élément trace qui est très peu abondant dans la croûte terrestre ; dans la plus part des cas, sa concentration ne dépasse pas 1 ppm dans les sols non pollués. La libération naturelle du cadmium dans l'environnement est due aux :

- ☀ Volcanisme de surface et sous-marin.
- ☀ Processus naturels d'érosion et d'altération de la roche mère [52].

2.2.7.2. Origine anthropique

Le cadmium présent dans l'atmosphère est principalement lié aux rejets atmosphériques qui résultent de l'activité humaine. Des quantités plus élevées de cadmium sont inhalées par les fumeurs ou les personnes exposées à la fumée de cigarette [53].

 **Trafic routier :** le cadmium est issu des lubrifiants, des plaquettes de frein et de la corrosion des barrières de sécurité galvanisées.

 **Origine domestique**

 Incinérateurs d'ordures ménagères.

 **Origine industrielle**

 Cadmium contenu dans des déchets industriels variés, stockés sur des anciennes friches industrielles.

 Cadmium contenu dans les produits en fin de vie comme les batteries et les piles à Cd/Ni.

 Cadmium existant dans des effluents liquides issus des usines.

 Combustion des produits pétroliers.

 Raffinage des métaux non ferreux.

 **Origine agricole**

 Les terres agricoles sont contaminées par les produits chimiques utilisés comme les insecticides, les fongicides et les herbicides.

 Les engrais minéraux peuvent être contaminés par du cadmium, par exemple, dans la plupart des cas, les engrais phosphatés contiennent des concentrations élevées en cadmium [52].

2.2.8. Intoxication au cadmium

Les effets du cadmium sur la santé varient selon le mode d'exposition, la quantité à laquelle on est exposé et la durée de l'exposition. Selon les normes recommandées par l'organisation mondiale de la santé, la concentration maximale du cadmium dans l'eau potable est égale à 3 µg/l [39].

2.2.8.1. Intoxication aigue au cadmium

 **Intoxication par ingestion**

L'ingestion d'une dose élevée de cadmium entraîne des diarrhées, fortes douleurs abdominales, myalgies, vomissements souvent sanglants et une insuffisance rénale aigue.

Parfois, il existe une cytolysse hépatique. La dose orale minimale létale en une seule prise est estimée entre 350 à 500 mg.

● **Intoxication par inhalation**

Après quelques heures de latence, l'inhalation de fumées de cadmium peut conduire à :

- ✓ La fièvre des métaux : Les symptômes comprennent un syndrome pseudo-grippal avec une fièvre entre 39 et 40 °C (pic maximum entre 9 à 12 heures après le début de l'exposition). Le patient présente les symptômes suivants : une sensation de malaise général avec des céphalées, des frissons, des nausées, des myalgies, des vomissements et une sensation de goût métallique dans la bouche.
- ✓ Pneumopathie cadmique avec les symptômes d'irritation des voies respiratoires comprenant une toux sèche, une dyspnée et des douleurs rétrosternales associées à des céphalées, fièvre et myalgies. La pneumopathie cadmique s'aggrave et se développe en une broncho-alvéolite hémorragique provoquant la mort de 10 à 25 % des sujets [54].

2.2.8.2. Intoxication chronique au cadmium

● **Atteinte du rein**

Le premier symptôme de lésions rénales est une lésion des tubules proximaux, caractérisée par l'excrétion urinaire de certaines protéines de faible masse moléculaire ; l'augmentation de la protéinurie tubulaire peut s'aggraver vers des dommages glomérulaires caractérisés par : l'excrétion urinaire de protéines de masse moléculaire élevée, une excrétion urinaire importante d'acides aminés, de glucose, de phosphore et de calcium. La réabsorption de calcium est inhibée par le cadmium, il en résulte une hypercalcinurie.

● **Atteinte des os**

La perturbation du bilan calcique et phosphorique liée à l'exposition chronique au cadmium comprend l'hypercalciurie, une diminution de la concentration de phosphates dans le sang et de la densité minérale osseuse, la formation de calculs rénaux, l'ostéoporose et l'ostéomalacie. La maladie «itai-itai», une sorte d'ostéomalacie douloureuse est apparue au Japon dans des régions à forte exposition au cadmium. Une manifestation tardive d'une grave intoxication chronique au cadmium évolue vers des difformités osseuses [55].

● **Atteinte respiratoire**

L'exposition chronique au cadmium est accompagnée d'une irritation importante des voies respiratoires, de pneumonie, développement de fibrose et d'emphysème pulmonaire [56].

2.2.8.3. Effet cancérigène de cadmium

Le centre International pour la Recherche sur le Cancer (CIRC) a classé le cadmium comme cancérigène de type 1 (l'agent est cancérigène pour l'homme) ; il est associé aux cancers du pancréas, du foie, de la prostate, des reins, et des poumons [57].

2.3. Le zinc

2.3.1. Introduction

Le zinc est un élément de symbole Zn ; il est naturellement présent dans la croûte terrestre, principalement sous forme de blende (sulfure de zinc ZnS). C'est un matériau très important, qui joue un rôle primordial dans de nombreuses applications industrielles. Le zinc est un élément, qui est à de faibles concentrations, essentiel et indispensable pour la croissance et le développement physique et neurologique de l'organisme humain. Cependant, il devient néfaste au-delà de certaines doses qui le rendent toxique [58,59].

2.3.2. Historique du zinc

Les minerais de zinc étaient utilisés depuis l'antiquité ; des objets en laiton (alliage de zinc et cuivre) en provenance de Babylonie et Assyrie (3^e millénaire av. J.-C.) et de Palestine (1400 à 1000 av. J.-C) ont été retrouvés. La fabrication du zinc métallique remonte à l'an 1200 après J.-C en Inde et en Chine. Une grande période s'est écoulée avant que le zinc puisse être identifié comme un nouveau métal [60]. Le mot zinc vient du mot allemand « Zinken » qui signifie des dépôts en forme de dents, formés suite à la fusion de minerais de zinc. En 1749, une des premières fonderies de zinc est construite par le chimiste allemand Andreas Marggraf [32].

2.3.3. Propriétés physiques du Zinc

Le zinc appartient au groupe 12 du tableau périodique, c'est un métal blanc bleuâtre de numéro atomique $Z = 30$ et de masse atomique égale à $65,38 \text{ g.mole}^{-1}$, il présente cinq isotopes

stables. Le zinc métallique cristallise dans le système hexagonal compact, sa masse volumique est de $7,13 \text{ g.cm}^{-3}$, les températures de fusion et d'ébullition du zinc sont remarquablement basses pour un métal : la température de fusion est égale à $419,5 \text{ }^\circ\text{C}$ et celle de l'ébullition est de $907 \text{ }^\circ\text{C}$. Il est malléable entre 100 et $150 \text{ }^\circ\text{C}$. Ses conductivités électrique et thermique sont $16,6 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ et $113 \text{ W.m}^{-1}.\text{k}^{-1}$, respectivement [59,61].

2.3.4. Propriétés chimiques du Zinc

Le zinc est soluble dans les bases fortes et dans les acides avec dégagement d'hydrogène. Il est insensible à la plupart des substances organiques. C'est un réducteur vis-à-vis de la plupart des métaux sauf du magnésium et de l'aluminium [59].

2.3.5. Principaux composés du zinc

- Le sulfure de zinc ZnS
- L'hydroxyde de zinc Zn(OH)_2 .
- L'oxyde de zinc ZnO
- Le sulfate de zinc ZnSO_4
- Le chlorure de zinc ZnCl_2 [32].

2.3.6. Utilisations du zinc

Le zinc et ses composés sont utilisés dans une large gamme d'applications, on cite :

- Comme additif dans les lubrifiants et le fioul.
- Utilisé dans l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques, l'industrie des polymères et du papier.
- Revêtement de protection des métaux contre la corrosion.
- Il entre dans la composition de divers alliages (laiton, bronze).
- La construction immobilière.
- Les équipements pour l'automobile.
- La fabrication de produits laminés.
- Dans la fabrication d'agents conducteurs dans l'industrie électrique et l'industrie électronique.
- Utilisé comme stabilisant (en particulier pour le polychlorure de vinyle PVC)
- Produit de démoulage pour la fabrication des pièces moulées.
- Dans les cosmétiques (écrans antisolaire) et dans l'industrie pharmaceutique.
- Glissières de sécurité et des clôtures.

- Utilisé comme pigment anticorrosion dans les apprêts et les peintures employés pour la protection des métaux.
- En agriculture : employé dans l'alimentation animale, production de fongicides, fertilisants et pesticides [62].

2.3.7. Origines de la pollution au zinc

Les émissions de zinc dans l'environnement peuvent avoir une origine naturelle et origine anthropique :

2.3.7.1. Origine naturelle

- 🌍 Érosion.
- 🌍 Volcanisme.
- 🌍 Feux de forêts [58].

2.3.7.2. Origine anthropique

Les sources de zinc résultant de l'activité humaine sont variées.

- 🌍 **Trafic routier** : le zinc provient des lubrifiants, de l'usure des pneus, de l'usure des plaquettes de frein et de la corrosion des barrières de sécurité galvanisées.
- 🌍 **Origine industrielle** : Les activités minières et des usines de transformation des métaux émettent des quantités considérables de zinc qui sont souvent mélangées avec d'autres métaux et provoquent des contaminations complexes.
- 🌍 **Origine agricole** : Le zinc ajouté comme additif à la nourriture du bétail et le zinc ajouté aux fertilisants agricoles dans le but d'améliorer la croissance des plantes. Une faible proportion seulement est assimilée par les plantes et la partie la plus importante s'accumule dans les champs.
- 🌍 **Origine domestique** : Incinération des ordures ménagères et érosion des toitures [63].

2.3.8. Intoxication au zinc

Le zinc est un élément qui est essentiel pour la santé de l'homme mais un apport important du zinc peut provoquer des problèmes de santé graves. L'organisation mondiale de la santé recommande une valeur de 3 mg/l comme valeur limite maximale pour le zinc dans l'eau potable [39].

2.3.8.1. Intoxication aigue au zinc

- **Inhalation** : Les particules d'oxydes de zinc entraînent la fièvre des fondeurs qui présente les symptômes suivants : goût métallique dans la bouche, toux, gorge sèche et douloureuse, fièvre, dyspnée, douleurs musculaires et céphalées. L'exposition à ces fumées peut être responsable aussi de manifestations cardiaques. Les vapeurs d'oxyde et de chlorure de zinc provoquent la mort par une grave détresse respiratoire.
- **Toxicité gastro-intestinale** : L'ingestion des sels de zinc peut entraîner de graves blessures à la bouche, la gorge et l'estomac. Les symptômes initiaux incluent la brûlure de la bouche et du pharynx avec des vomissements et peut être accompagnée par une pharyngite, une œsophagite et une gastrite. Les complications peuvent inclure une hémorragie gastro-intestinale et une pancréatite aiguë. La détresse gastro-intestinale et la diarrhée ont également été rapportées dans plusieurs cas, suite à la consommation des aliments et des boissons stockées dans des récipients galvanisés de zinc.
- **Toxicité cutanée** : Le contact de solutions concentrées de zinc avec la peau peut entraîner des effets corrosifs sévères, y compris des ulcérations et des cicatrices permanentes.
- **Toxicité oculaire** : Les sels du zinc sont des irritants oculaires graves, qui causent des douleurs et des érythèmes, qui se compliquent par des ulcérations de la cornée, des œdèmes et des brûlures, une hyperémie, une kératopathie bulleuse, un glaucome, un larmoiement et une réduction significative de l'acuité visuelle avec hémorragie de la conjonctive.
- **Toxicité cardiovasculaire** : Les symptômes comprennent battements auriculaires prématurés et un choc hypovolémique.
- **Néphrotoxicité** : Une hématurie microscopique et une albuminurie légère ont été associées à l'ingestion des doses élevées de zinc.
- **Neurotoxicité** : L'ingestion de quantités importantes de zinc a donné lieu à une léthargie, des étourdissements, des difficultés à écrire clairement, de l'anxiété, dépression, somnolence et coma.

2.3.8.2. Intoxication chronique au zinc

L'ingestion du zinc ou l'un de ses composés se traduit par une variété d'effets chroniques de l'appareil digestif, hématologique, du système respiratoire ainsi que

des altérations dans les systèmes cardiovasculaire et neurologique. L'apport du zinc dans la plage allant d'environ 100-300 mg/jours (doses susceptibles d'induire une toxicité chronique) est fréquent chez les personnes utilisant des suppléments de zinc par voie orale (automédication, prescrits par médecin ou remèdes traditionnels). L'exposition prolongée au zinc conduit à une carence en cuivre caractérisée par hypocuprémie, anémie, leucopénie et neutropénie ; certains sujets signalent en outre des maux de tête, des douleurs abdominales, des crampes et des nausées. Des études ont également noté que l'exposition prolongée au zinc peut entraîner une diminution de la ferritine et de l'hématocrite. Certaines études montrent aussi que les suppléments en zinc nuisent à l'équilibre du cholestérol, avec augmentation de lipoprotéines de basse densité (LDL) et baisse de lipoprotéines de haute densité (HDL). La principale voie d'élimination du zinc se fait par le pancréas ; la consommation prolongée des suppléments en zinc peut conduire à l'altération de la fonction du pancréas, qui se manifeste par l'augmentation de la libération de l'amylase, la lipase et la phosphatase alcaline dans le flux sanguin. Le zinc joue un rôle dans le développement et le maintien de l'intégrité du système immunitaire. Cependant, des doses trop élevées en zinc altèrent les réponses immunes [64].

2.3.8.3. Effet cancérigène du zinc

Le zinc est classé par l'agence américaine de protection de l'environnement U.S.EPA dans le groupe D (données insuffisantes pour classement). Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) n'a pas classé le zinc et ses dérivés quant à leur cancérogénicité. Les chromates de zinc sont cancérigènes, du fait de la partie chromate [58].

2.4. Le cuivre

2.4.1. Introduction

Le cuivre est un métal de symbole Cu, qui se présente sous forme de sels dans l'écorce terrestre ; sa production augmente chaque année au niveau mondial [65]. Le cuivre est un métal industriel qui possède des propriétés particulières, lui donnant un grand nombre d'avantages, par conséquent, il est irremplaçable dans plusieurs applications industrielles. Une certaine quantité de cuivre est nécessaire pour le bon fonctionnement de l'organisme humain,

cependant des effets délétères peuvent être le résultat d'une exposition massive au cuivre ou à ses dérivés [66].

2.4.2. Historique du Cuivre

Le cuivre est parmi les premiers métaux découverts par l'homme. Il était utilisé, pendant des siècles, dans la fabrication des outils d'agriculture, armes, miroirs, broches et des objets artistiques [67]. Entre 6000 et 5500 ans av. J.-C, la métallurgie du cuivre est apparue dans le bassin Danubien et au Proche-Orient, puis elle s'est propagée dans le bassin méditerranéen [68]. Vers 1800 avant J-C, l'homme crée le bronze, c'est un nouveau matériau qui provient de l'ajout de l'étain au cuivre. Par conséquent, de nouveaux objets ont été produits tels que de nouvelles armes : des poignards, des haches, des cuirasses et des casques. Le cuivre est exploité à Chypre depuis le troisième millénaire av. J.-C [69]. C'est de cette île que la plus grande partie du cuivre utilisé par les romains antiques était ramenée, d'où son nom Cuprum. C'est du mot Cuprum que dérivent les mots «cuivre», «cobre», «copper», «kupfer», «kopper» dans les langues européennes [70]. L'emploi du cuivre dans le bâtiment remonte au II^e siècle apr. J.-C., dans le Panthéon de Rome. L'utilisation du cuivre s'est particulièrement développée aux dix-septième et dix-huitième siècle dans les régions bordant la mer du Nord et la Baltique puis dans l'Europe centrale [68]. La bonne conductivité électrique du cuivre donna lieu à un essor fantastique de son utilisation. Depuis la deuxième guerre mondiale, l'emploi et la production du cuivre se sont très largement développées dans le monde entier [70].

2.4.3. Propriétés physiques du Cuivre

Le cuivre appartient au groupe 11 du tableau périodique, c'est un métal de transition malléable et ductile de couleur rouge, ses numéro et masse atomiques sont $Z = 29$ et $M = 63.546 \text{ g.mole}^{-1}$, respectivement [71]. Ses températures de fusion et de vaporisation sont élevées : température de fusion = 1083°C [61] ; température de vaporisation = 2595°C [72]. Les deux isotopes naturels sont le ^{63}Cu et le ^{65}Cu . Sa structure cristalline est cubique à face centrée, de paramètre de maille $a = 3,61\text{\AA}$ et de masse volumique égale à 8.92 g.cm^{-3} . Il est classé avec les métaux lourds car sa densité est supérieure à 5 [73]. Il est un excellent conducteur d'électricité et de chaleur avec et une conductivité électrique de $58,8 \times 10^6 \text{ S.m}^{-1}$ [74] et une conductivité thermique de $385 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ [61].

2.4.4. Propriétés chimiques du Cuivre

Le Cuivre possède 4 niveaux d'oxydation : Cu^0 (cuivre métallique), Cu^+ (ion cuivreux), Cu^{2+} (ion cuivrique) et Cu^{3+} (cuivre trivalent). Le cuivre exposé à l'air humide contenant du gaz carbonique s'oxyde et se couvre d'une couche verte (carbonate de cuivre hydraté) appelée vert de gris. L'acide sulfurique concentré attaque le cuivre à chaud : il se dégage de l'acide sulfureux et il se produit du sulfate de cuivre. Il s'oxyde sous l'action des acides gras. Le cuivre s'allie avec plusieurs métaux à l'exception du fer et du plomb et donne des alliages tels que le laiton, alliage de cuivre et de zinc [67,75,76].

2.4.5. Principaux composés du cuivre

- ◆ L'oxyde de cuivre (I) Cu_2O .
- ◆ L'oxyde de cuivre (II) CuO .
- ◆ Sulfate de cuivre (II) CuSO_4 .
- ◆ Le chlorure de cuivre (I) CuCl [32].

2.4.6. Utilisations du Cuivre

Du fait de la bonne conductivité du cuivre métallique, la grande partie de sa production entre dans la fabrication des câbles, circuits et machines électriques : moteurs et transformateurs. D'autres produits à base de cuivre sont également importants :

- Machines industrielles comme les échangeurs thermiques.
- Dans le bâtiment : la plomberie, les toitures et les gouttières.
- Fabrication des alliages : le laiton et le bronze.
- Il entre également dans la composition des peintures antifouling utilisées pour prévenir la fixation des algues sur les coques des bateaux.
- Les bandes, barres et tôles.
- Equipement automobile : plaquettes de freins, pots catalytiques.
- Les bagues, statues, sculptures et pièces de monnaie.
- Les fils pour soudo-brasure.
- Les lingots pour moulage.
- Tuyaux d'eau et de gaz.
- En cuisine : casseroles, poêles et plateaux.
- En quincaillerie : charnières, clinches de portes, ...
- En sanitaire : baignoires, ... [73,77].

2.4.7. Origines de la pollution au Cuivre

La pollution par le cuivre présente des effets nocifs différents : diminution de la fertilité du sol, mortalité et réduction de croissance des végétaux, troubles de la germination, mortalité et changement du comportement de la faune du sol, et enfin diminution des communautés microbiennes. La contamination au cuivre a deux sources : La pollution d'origine naturelle et la pollution d'origine anthropique [65].

2.4.7.1. Origine naturelle

Les principales sources naturelles sont :

- ✿ Le transport par le vent des poussières de sol.
- ✿ Dans les eaux, le cuivre provient pour la majeure partie de l'érosion des sols par les cours d'eau.
- ✿ Les éruptions volcaniques
- ✿ Les feux de forêts.
- ✿ Les décompositions végétales [46].

2.4.7.2. Origine anthropique

Les sources anthropiques de contamination par le cuivre ont plusieurs origines :

- ✿ Une grande partie des émissions de cuivre provient de l'usure des caténaires des transports ferroviaires [78]
- ✿ Trafic routier : L'usure des plaquettes de freins, la corrosion des barrières de sécurité galvanisées et les poussières émises par les pots catalytiques.
- ✿ Origine industrielle : En particulier l'industrie minière et métallurgique, l'industrie du papier, les lessivages des produits de protection du cuir et du bois, le raffinage du pétrole.
- ✿ Origine agricole : Dans les élevages, le cuivre est employé comme additif alimentaire, il est également utilisé dans les fongicides, les bactéricides et les fertilisants.
- ✿ Origine domestique : ordures ménagères... [65].

2.4.8. Intoxication au Cuivre

L'augmentation des niveaux de cuivre dans le corps peut avoir des effets néfastes sur la santé humaine. Une concentration de 2 mg/l de cuivre dans l'eau potable est la

concentration maximale qu'il ne faut pas dépasser selon l'organisation mondiale de la santé [39].

2.4.8.1. Intoxication aiguë au cuivre

La toxicité aiguë est peu fréquente chez l'homme ; elle résulte de l'exposition à des concentrations élevées de cuivre et se manifeste par divers effets néfastes sur la santé. Des cas de mortalité ont été rapportés à la suite de l'ingestion volontaire ou accidentelle de sulfate de cuivre. (En Inde, le sulfate de cuivre a été utilisé comme une méthode de suicide). L'organisation mondiale de la santé précise que la dose orale mortelle des sels de cuivre est d'environ 200 mg / kg de poids corporel [79]. Les symptômes aigus comprennent : une hypotension et une tachycardie qui peuvent se produire tôt dans les quelques heures après l'intoxication et peuvent être responsable des premiers décès ; on peut avoir aussi : salivation, gout métallique, douleurs épigastriques, nausées, vomissements, diarrhée, hémolyse intravasculaire, ictère, méthémoglobinémie, coagulopathie, insuffisance rénale aiguë avec des anomalies urinaires telles que : oligurie, anurie, albuminurie, hémoglobinurie et hématurie [80].

2.4.8.2. Intoxication chronique au cuivre

L'intoxication chronique résulte de l'exposition prolongée au cuivre dans des lieux de travail ou de l'utilisation continue des ustensiles de cuivre. Parfois, on peut la voir chez les personnes possédant des ornements de cuivre ; dans ce cas le cuivre passe dans le corps par absorption cutanée. Les symptômes habituels sont constitués d'un goût métallique dans la bouche ; coloration verdâtre des gencives à la base des dents, des symptômes gastro-intestinaux tels que des nausées, des vomissements, des coliques et des diarrhées. Des signes généraux d'émaciation progressive sont aussi observés à savoir : anémie, malaise et asthénie. [80] Les individus atteints de la maladie de Wilson peuvent présenter des effets hépatiques à la suite de l'ingestion de cuivre à des concentrations aussi faibles que 0,1 mg/l. Ces individus doivent généralement limiter leur apport en cuivre [81].

2.4.8.3. Effet cancérigène du cuivre

Le cuivre est actuellement classé par l'agence américaine de protection de l'environnement U.S.EPA dans le groupe D (données insuffisantes pour classement). Le centre international de recherche sur le cancer (CIRC) n'a pas évalué la cancérogénicité du cuivre [82].

PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE 01 : APPRECIATION DU TRAFIC ROUTIER ET RECOLTE DES ECHANTILLONS

En Algérie, la route est le principal support de la mobilité des personnes et du transport des marchandises ; dans les dernières années, le nombre de véhicules en circulation s'est largement développé en comptant plus de 5,42 millions de véhicules en 2014 contre 3,11 millions de véhicules en 2004 [83]. Cette augmentation peut être bonne pour l'économie mais certainement mauvaise pour l'environnement et la qualité de l'air. On s'intéresse donc, dans ce chapitre, aux sites étudiés et à leur exposition ou non au trafic routier ainsi qu'à la récolte des feuilles à analyser.

1. Appréciation du trafic routier

1.1. Sites d'échantillonnage sélectionnés

Dans le choix des sites d'échantillonnage, il est tenu compte principalement de l'exposition ou non des récoltes, à la pollution due au trafic routier. La récolte des différents échantillons a été effectuée dans la wilaya de Sétif sur différents sites, à savoir : Tizi N'bechar, Alkaria, Elmorabidine et Boussada; un cinquième échantillon a été récolté au niveau de Léchabane dans la wilaya de Tizi Ouzou. Les 5 sites retenus dans le cadre de nos travaux sont représentés dans la figure 02.

1.2. Présentation des sites de prélèvements

Site 01 : Tizi N'bechar (Exposé au trafic routier, directement en bord de route)

Petite ville située à 35 km au nord de Sétif, le choix est basé sur son emplacement sur une route à circulation importante : la route nationale N° 09 ; cette dernière, qui lie les wilayas de Sétif et Bejaia est très encombrée durant toute l'année. Une remarque importante concernant cette route est le nombre intéressant de véhicules de poids lourds qui la fréquentent depuis les premières heures du matin ; l'intensité des poids lourds est due à l'activité du port de Bejaia et le rôle primordial de la route nationale N°09 dans le transport des différents produits importés vers Sétif et les villes voisines, telles que Bordj Bouarreridj et Msila. En l'absence de chemin de fer, tout le transport à partir du port vers la capitale des Hauts-Plateaux se fait par route. Il est intéressant de noter qu'un poids lourd émet, selon la nature de polluant, de deux à huit fois plus de polluants par rapport à un véhicule léger [84].

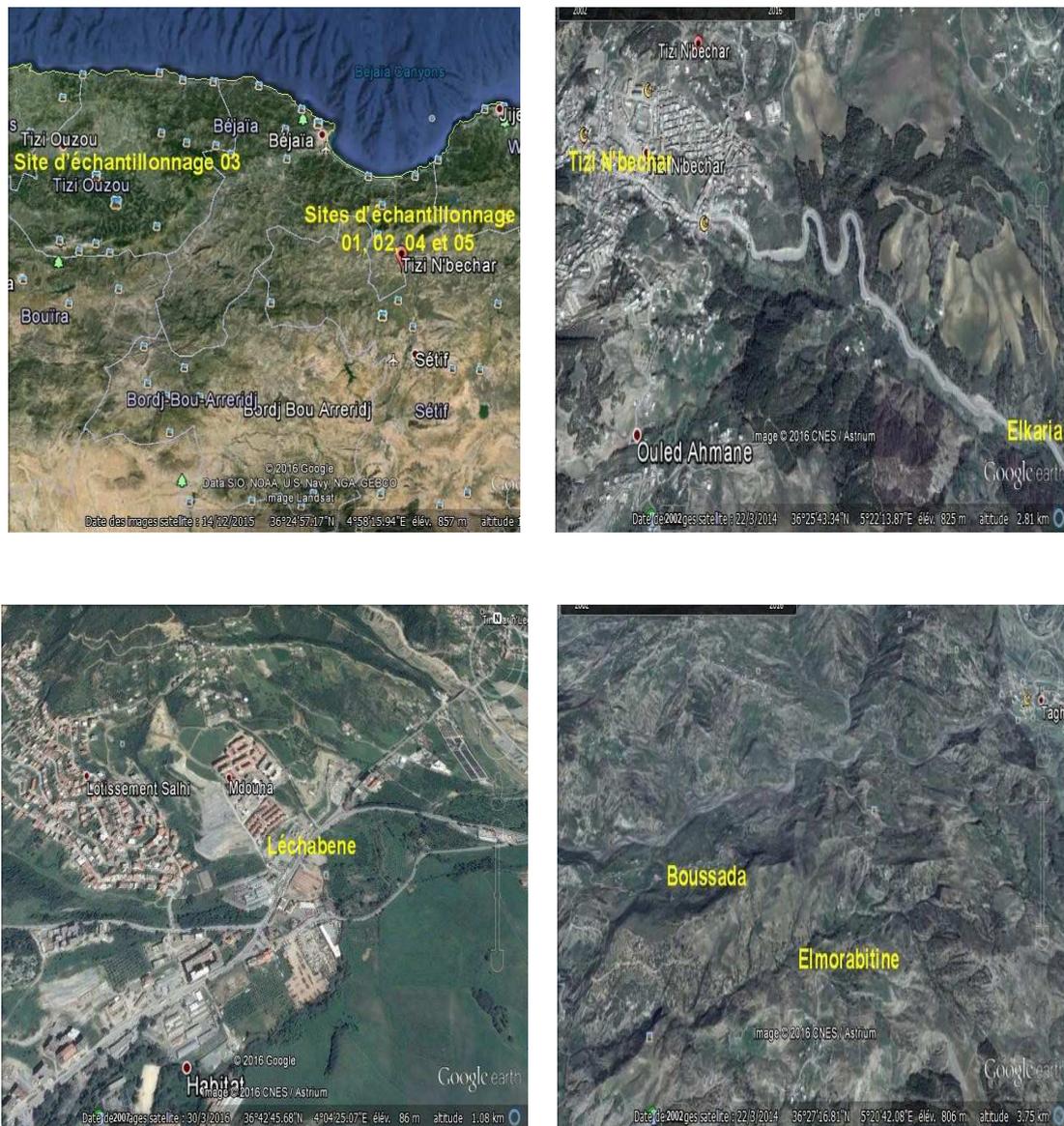


Figure 02 : Situation géographique des sites d'échantillonnage [Google Earth].

Site 02 : Alkaria (Exposé au trafic routier, à environ 3 mètres de la route)

Situé à 30 Km au nord de Sétif ; de même que le site 01, ce site est situé sur la route nationale N°09, la différence entre le site 02 et le premier site est que ce dernier se trouve dans une petite ville, donc au trafic dû à l'utilisation de la route 09 s'ajoute les déplacements des habitants de cette petite ville entre ses différents quartiers ; on peut donc s'attendre à ce que le nombre de véhicules qui passe par le site 02 soit légèrement inférieur au nombre de celui qui passe par le site 01.

Site 03 : Léchabane (Exposé au trafic routier, à environ 4 mètres de la route)

Ce site se trouve dans la zone périurbaine de Tizi ousou, situé à environ 4 kilomètres à l'est du centre-ville, à côté de la route nationale N°12 ; cette dernière, appelée aussi la route de la Kabylie, relie Thenia à Bejaia via Tizi-Ouzou et Azazga ; elle est la principale route qui traverse la Kabylie. Elle enregistre le trafic routier le plus important de la wilaya de Tizi Ouzou ; on rappelle ici que le flux automobile qui va en direction du chef-lieu de wilaya via la route nationale N°12 provient des 28 communes de la région et de la wilaya ; ce flux représente 40% du flux automobile total vers la ville de Tizi Ouzou [85].

Site 04 : Boussada (Non exposé au trafic routier)

Le site de Boussada a été choisi pour le prélèvement des échantillons en raison d'une forte abondance du matériel biologique utilisé et de son éloignement à plus de 4 km des sources de pollution routière.

Site 05 : Elmorabidine (Non exposé au trafic routier)

Du même que le site 04, ce site est suffisamment loin des sources de la pollution routière, la distance qui le sépare de la route nationale N°9 est d'environ 3 km.

1.3. Estimation de l'intensité du trafic routier au voisinage des sites d'échantillonnage

La concentration dans une région donnée, des polluants résultant du trafic routier, dépend du nombre de véhicules qui fréquente cette région ; l'estimation du débit moyen du trafic est un outil important qui nous permet de vérifier s'il existe une relation entre l'intensité du trafic et la densité des polluants qui peuvent être retrouvées dans les feuilles de frêne.

Le débit du trafic sur une route, appelé aussi « intensité du trafic » représente la quantité moyenne du flux, mesurée en nombre de véhicules N passés au point x de la section de route considérée, entre deux instants du temps t_1 et t_2 .

En pratique, cette variable peut être calculée par un simple comptage des véhicules sur la section de route étudiée.

1.3.1. Méthode de comptage

Les comptages pour le suivi du trafic routier ont été faits manuellement par sondage. La méthode du comptage manuel consiste à positionner un observateur en bordure de la route qui enregistre à l'aide d'un compteur le nombre de véhicules qu'il voit passer.

Les comptages avaient lieu la matinée entre 8^h00 et 9^h00, ce qui correspond à l'une des heures de pointes de la journée. Les comptages ont été faits en sept jours, l'intensité du trafic est obtenue en calculant la moyenne de tous les jours.

1.3.2. Résultats des comptages

Le tableau 02 et la figure 03 donnent les résultats obtenus pour les trois premiers sites : Tizi N'bechar, Alkaria et Léchabane.

Tableau 02 : Intensité du trafic routier dans les sites : Tizi N'bechar, Alkaria et Léchabane

	Site 01 Tizi N'bechar	Site 02 Alkaria	Site 03 Léchabane
Intensité du trafic (Véhicules/heure)	1920	1815	2040

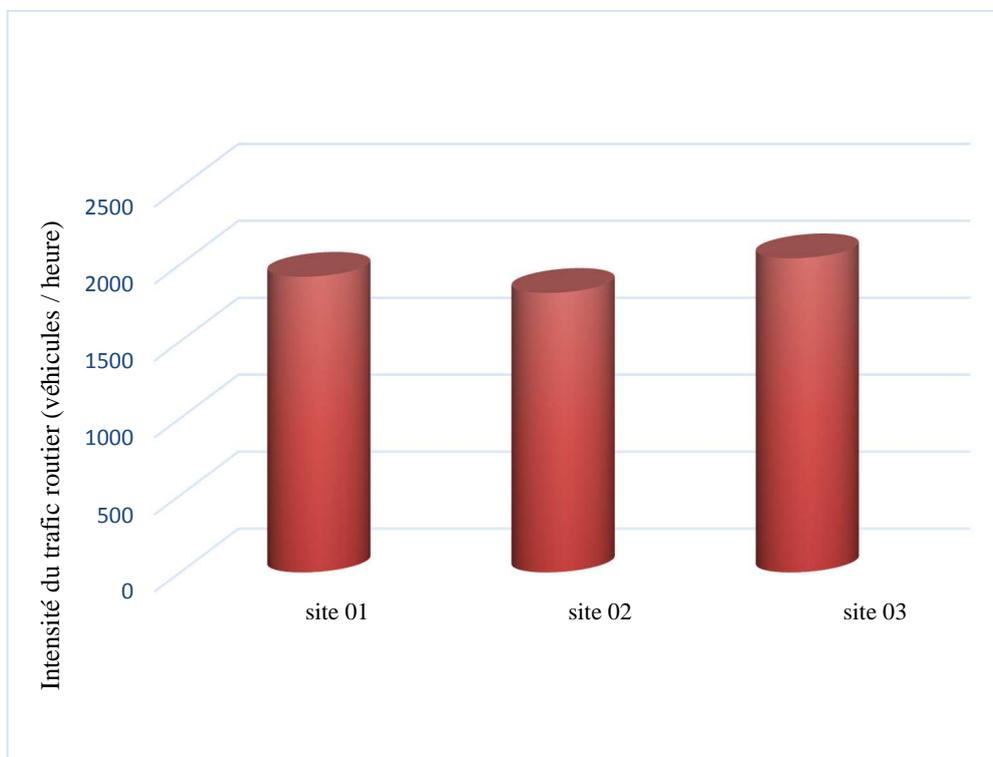


Figure 03 : Comparaison de l'intensité du trafic routier mesuré dans les trois premiers sites.

On note ici que les valeurs de l'intensité du trafic routier des trois sites sont proches, avec une petite différence d'un site à un autre, le nombre de véhicules par heure est classé dans l'ordre croissant comme suit : Elkaria puis Tizi N'becher et enfin Léchabane.

1.4. Evaluation de la consommation des carburants au niveau local

1.4.1. Essence et gasoil

La quantité de polluants émis est, dans des conditions normales de combustion, directement proportionnelle à la consommation de carburant. Pour avoir une idée sur la quantité des carburants consommés au niveau local, le propriétaire d'une station de distribution de carburants situé à Tizi N'bechar, à côté du premier site d'échantillonnage, a été contacté ; il nous a donné les statistiques regroupées dans le tableau suivant :

Tableau 03 : Augmentation de la consommation des carburants entre 2007 et 2013 dans la dite station.

	2007	2009	2011	2013
Essence (litres)	1313627	1087928	1551491	1759019
Gasoil (litres)	5379845	6654789	6523959	7468605

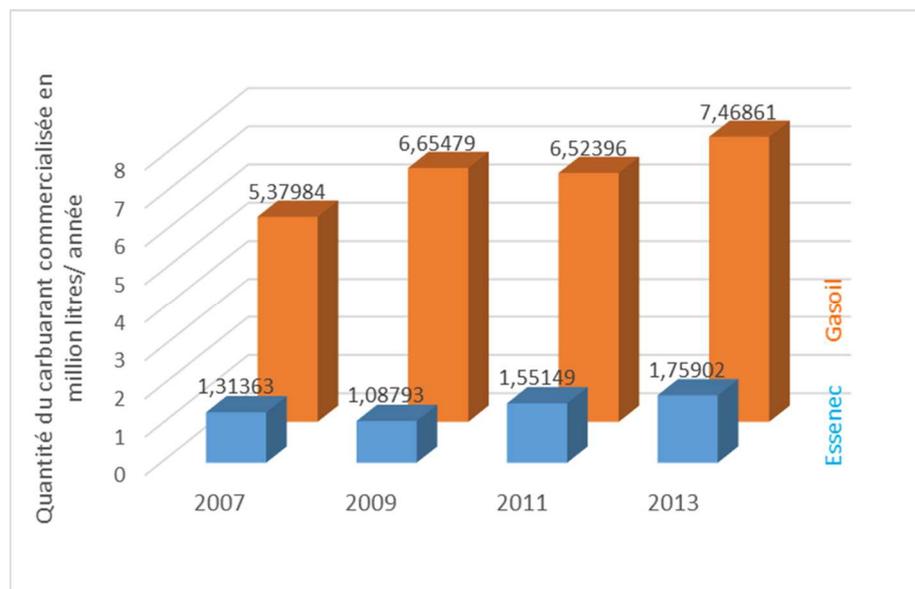


Figure 04 : Représentation graphique de l'augmentation de la consommation des carburants entre 2007 et 2013 dans la dite station.

On note ici, que pour les 2 types de carburants il y a augmentation de la consommation entre 2007 et 2013. Ceci peut être attribué à l'augmentation du nombre de véhicules circulant au niveau local en concordance avec la croissance du parc automobile national.

1.4.2. L'essence et le plomb

Le plomb fait partie des éléments traces métalliques les plus importants que peut engendrer la pollution due au trafic routier à cause de son utilisation dans l'essence. En Algérie, l'adjonction du plomb dans l'essence est de 0,45 g/l. Ce plomb est rejeté dans l'air sous forme d'aérosols [86].

Trois types d'essence sont commercialisés en Algérie :

- ✓ Essence normale.
- ✓ Essence super.
- ✓ Essence sans plomb.

Dans la figure 05 on compare les quantités d'essence sans plomb vendues dans la dite station de distribution durant l'année 2013 avec l'essence au plomb distribuée dans la même année.

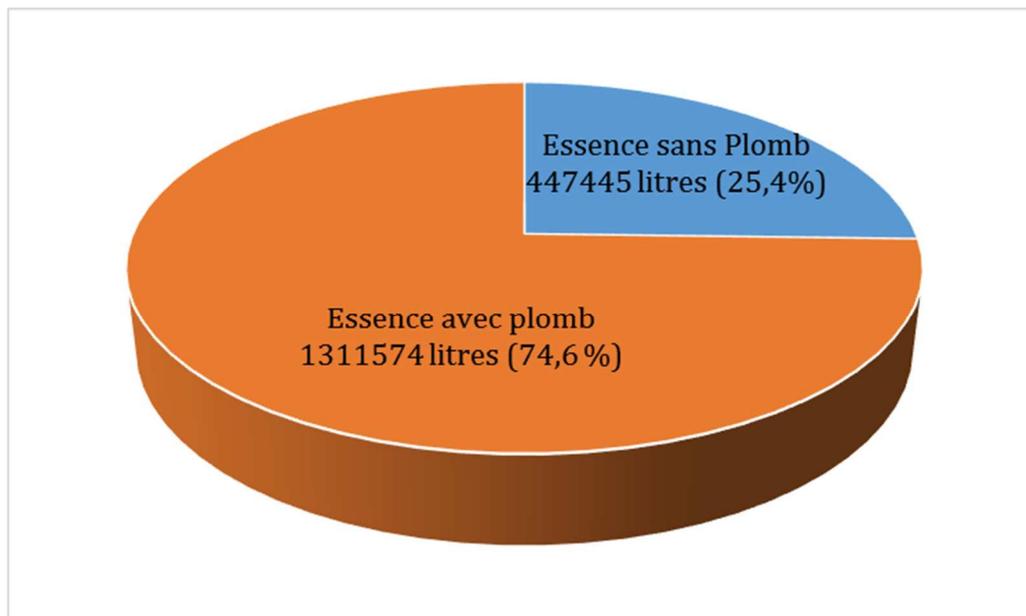


Figure 05 : Comparaison de la quantité d'essence sans plomb distribuée en 2013 par rapport à la quantité d'essence au plomb distribuée dans la même année, dans une station de distribution localisée à côté du site 01.

Cette figure montre clairement que l'utilisation de l'essence au plomb reste dominante et correspond aux trois quarts de la quantité totale de l'essence distribuée dans la station d'essence choisie à côté du site n°1.

1.3. Discussion

Sur les 03 sites sélectionnés, où les arbres de frênes sont exposés à la pollution due au trafic routier, l'intensité du trafic paraît importante avec plus de 1800 véhicules par heure pour les trois sites, ce qui semble donc intéressant pour l'étude de l'exposition des feuilles de frêne aux éléments traces métalliques libérés par le trafic routier.

Les sites n°4 et n°5, sélectionnés pour leur éloignement des routes, serviront de points de comparaison.

L'étude des statistiques faites dans une station de distribution de carburants près d'un des sites étudiés montre que si la consommation en carburant est dominée par l'utilisation du gasoil, l'essence tient encore une part importante avec plus de 1.759019 millions de litres par an dont $\frac{3}{4}$ sont de l'essence au plomb.

2. La récolte des feuilles de frêne

L'échantillonnage des feuilles de frêne a été fait au mois d'avril. Une quantité suffisante de feuilles a été prélevée à chaque point d'échantillonnage. Sur chaque axe routier, les feuilles échantillonnées étaient orientées du côté de la route. Les feuilles en contact avec le sol ont été évitées afin de minimiser la contamination directe des feuilles par la terre.

2.1. Matériels

Un matériel simple pour récolter les feuilles de frêne, ainsi que d'autres parties tels que des rameaux portants des bourgeons et des fruits qui ont servi pour l'identification de l'espèce récoltée, a été utilisé, on cite :

- Un gant épais.
- Des sacs papiers pour ranger les feuilles récoltés.
- Un carnet.
- Un crayon.
- Un sécateur utile pour les rameaux.



Figure 06 : Un sécateur

- Une paire de ciseaux.



Figure 07 : Une paire de ciseaux

- Une canne à sommet recourbée utilisée pour attirer à soi des rameaux éloignés..



Figure 08 : Une canne à sommet recourbée.

- Du papier journal : pour le séchage.

2.2. Méthode

2.2.1. Récolte

- Un cahier de récolte sur lequel ont été portées toutes les indications utiles, a été utilisé ; un numéro a été attribué à chaque échantillon récolté.
- Ce même numéro a été attribué aussi, à chaque part, par inscription sur le sac de papier du numéro ; toutes les parts d'une même plante, récoltées en un même point et à une même date portent le même numéro, cela permet d'éviter des confusions ; l'étiquetage des échantillons est l'une des garanties fondamentales de leur utilisation future.
- Les feuilles, fruits et rameaux accessibles ont été récoltés à la main.
- La récolte de rameaux d'arbres à grande hauteur implique des techniques particulières ; elle a été faite à l'aide d'une canne à sommet recourbé pour attirer à soi des rameaux éloignés.
- Les rameaux ensuite ont été coupés par un sécateur.
- Enfin, des photographies ont été prises pour chaque partie récoltée.

Les indications suivantes ont été respectées pour une meilleure manipulation :

- Les feuilles ont été récoltées par temps sec, car les feuilles mouillées sont plus difficiles à conditionner par la suite.
- On a évité les sacs en plastique qui, avec la vapeur d'eau émise par les plantes, permettraient la prolifération de champignons.

2.2.2. Le transport des échantillons

Pour le transport des échantillons, des sacs en papier ont été utilisés. Ils ont l'avantage d'être facilement transportable ; leur inconvénient est d'être facilement troués par les rameaux.

2.2.3. Séchage des feuilles

Le matériel végétal est séché à l'ombre, à l'abri de l'humidité et à une température ambiante.

Les échantillons ont été mis à sécher dès leur récolte, on a donc soigneusement étalé ces échantillons entre des feuilles de papier journal ; pour obtenir un meilleur séchage on a changé fréquemment les papiers journaux pour les remplacer par des papiers secs et exposer les récoltes à l'air.

2.2.4. Conservation

- Les récoltes ont été conservées dans des sacs en papier, à l'abri de la lumière dans un endroit sec et bien aéré.
- Les sacs contenant les récoltes ont été étiquetés avec les noms des sites d'échantillonnage et les dates de récolte.

2.3. Identification botanique

Plusieurs recherches montrent l'existence de plusieurs espèces de frêne en Algérie [87-89] :

- ⌘ La première espèce est le frêne oxyphylle (*fraxinus angustifolia*) qu'on retrouve principalement dans les lieux humides et au bord des oueds, elle est commune dans toute l'Algérie.
- ⌘ La deuxième espèce, le frêne dimorphe (*fraxinus xanthoxyloides*), qui pousse dans les rochers, pâture des hautes montagnes des Aurès et les monts du Hodna, est considérée comme une espèce un peu plus rare dans notre pays.
- ⌘ La troisième espèce, est le frêne élevé ou commun (*fraxinus excelsior*), c'est l'espèce la plus abondante en Europe, mais il est moins fréquente en Algérie.

L'étude réalisée est comparative, il est donc préférable que la récolte soit faite sur la même espèce pour les différents sites, qu'ils soient pollués ou non. Pour cette raison, et bien que d'autres espèces peuvent être rencontrées dans les sites sélectionnés, seul les feuilles du frêne oxyphylle ont été testées, il s'agit de l'espèce la plus abondante dans la région.

Le frêne oxyphylle a donc été choisi pour faire l'étude, cependant il était nécessaire d'être prudent et de ne pas confondre ces différentes espèces étroitement liées et de s'assurer que les feuilles récoltées correspondent bien au frêne oxyphylle; dans ce but une recherche

bibliographique nous a permis d'établir le tableau ci-dessous qui nous montre quelques caractéristiques différentielles.

Tableau 04 : Caractéristiques différentielles entre le frêne élevé, le frêne oxyphylle et le frêne dimorphe.

Espèce critères	Le frêne élevé (<i>Fraxinus Excelsior</i>)	Le frêne oxyphylle (<i>Fraxinus angustifolia</i>)	Le frêne dimorphe (<i>Fraxinus xanthoxyloides</i>)
Bourgeons	 Couleur noir [14]	 Couleur marron [14,16]	Couleur noir [16]
Feuilles et folioles	 Feuilles grandes à 9-15 folioles [90,91], forme ovale ou forme de poire [14].	 Feuilles grandes à 5-13 folioles de dimensions 1,5-2,5×4-9 cm, forme en lance, dentées en scie. [14,16]	 Feuilles plus petites 8-10 cm à 3-9 folioles de longueur 0,5-1,5 cm, dimorphes, bordées de dents obtuses [16,92]
fructification	 Panicules de 50-150 fruits [14]	 Grappes de 15-20 fruits, Ovales, lancéolées, aiguës au sommet [14,16]	 Fruits émarginées au sommet [16,93]

L'identification a été faite en se basant sur trois critères : la forme et la taille des feuilles, la fructification et enfin la couleur des bourgeons. Cette dernière est l'une des différences essentielles : noire chez le frêne élevé et le frêne dimorphe, alors qu'elle est brune chez le frêne oxyphylle.

Les différentes espèces récoltées ont été identifiées en se basant sur les caractères décrits précédemment ; tous ces échantillons appartiennent à l'espèce frêne oxyphylle : ils sont caractérisés par : arbre avec tronc court, bourgeons bruns, feuilles grandes, glabres, nombre de folioles ne dépasse pas 13 par feuille (le plus souvent 11 folioles par feuille), folioles lancéolées, dentées en scie, et enfin, fruits en grappes.

Les figures 09, 10, 11 et 12 correspondent aux photos qui montrent toutes ces propriétés pour l'espèce récoltée au niveau du site 02, les autres échantillons montrent les mêmes caractéristiques.



Figure 09 : Arbres avec tronc court

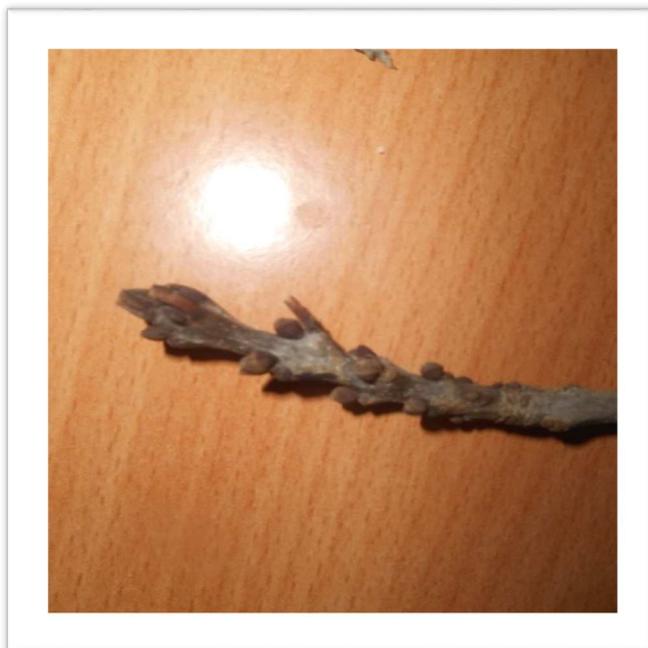


Figure 10 : Bourgeon de couleur brune



Figure 11 : Fruits en grappes, ovales lancéolés.

-a-



-b-

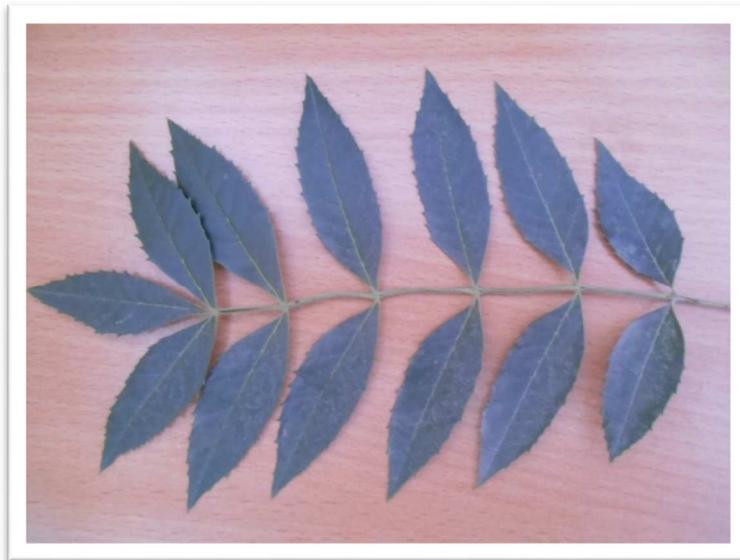


Figure 12 : Feuilles lancéolées dentées en scie **a)** feuille avec 11 folioles **b)** feuille avec 13 folioles

CHAPITRE 02 : DOSAGE DU PLOMB ET DU CADMIUM DANS LES MIXTURES HERBALES

Le dosage des éléments traces métalliques dans les feuilles de frêne a été réalisé au niveau du Centre National de Toxicologie (C.N.T) à Alger.

Le dosage des éléments plomb, cadmium, zinc et cuivre était prévu au départ mais un problème au niveau des techniques de dosage du zinc et du cuivre nous oblige à reporter leur dosage ultérieurement.

Pour chaque arbre de frêne sélectionné dans cette étude, une mixture herbale a été préparée. Chaque échantillon préparé a subi un prétraitement (minéralisation) avant le dosage des éléments cadmium et plomb par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique (SAA).

1. Préparation d'une mixture herbale à base de feuilles de frêne

1.1. Matériel

- Un Robot mixeur pour broyage.
- Des boites de pétri.
- Une Balance de précision (Kern).
- Des béchers.
- Echantillons : feuilles de frêne séchées.

1.2. Méthode

- Une quantité suffisante de feuilles de frêne a été placée à l'intérieur du récipient du robot mixeur.
- Le robot a été mis en marche pendant 5 minutes environ (jusqu'à obtention d'une mixture fine).
- La matière herbale broyée a été récupérée dans un bécher.
- Une quantité de 15 g de la mixture a été pesée et placée dans une boîte de pétrie numérotée.
- Les mêmes étapes ont été répétées pour tous les échantillons de l'étude.

2. Minéralisation

La minéralisation avant le dosage par SAA des éléments traces, dans des matrices telles que les plantes, est requise, surtout pour des échantillons solides. Elle permettra la mise en solution du solide avec élimination de la matrice et des interférences liées aux matières organiques. Une minéralisation par digestion acide peut être utilisée ; la digestion par micro-

ondes est une forme de digestion acide qui est largement répandue dans les laboratoires chimiques, elle peut être complétée en quelques minutes, alors qu'elle peut prendre plusieurs heures en utilisant la méthode classique basée sur la plaque chauffante.

2.1. Principe de la digestion par micro-ondes

Elle consiste en une destruction de la matière organique par un oxydant, en présence d'un ou de plusieurs acides minéraux forts assurant la solubilisation des éléments libérés ; la réaction est accélérée par chauffage produit par le micro-ondes ; si en système ouvert, la température maximale est limitée par le point d'ébullition de la solution, la minéralisation en milieu fermé (hautes pressions) permet d'atteindre des températures plus élevées et offre une meilleure efficacité. Ces conditions de chauffage et de pression sont maintenues jusqu'à la décomposition complète de l'échantillon [94]

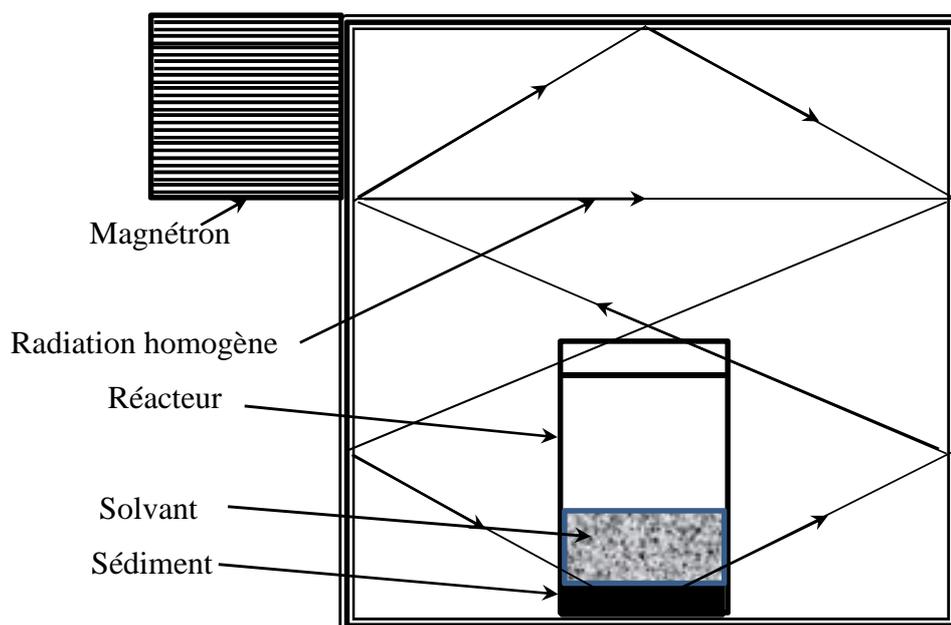


Figure 13 : Minéralisation par micro-ondes, système fermé [95].

2.2. Matériels

1. Four à micro-ondes de la marque SINEO modèle MASTER (Digesteur).

Comprenant :

- ❖ Un rotor dans lequel sont placés les réacteurs.
- ❖ 40 réacteurs ou récipients de minéralisation en PTFE.
- ❖ Un capteur de température à l'intérieur du micro-onde.
- ❖ Un capteur de température interne des récipients.



Figure 14 : Four à micro-ondes de la marque SINEO.



Figure 15 : Réacteurs

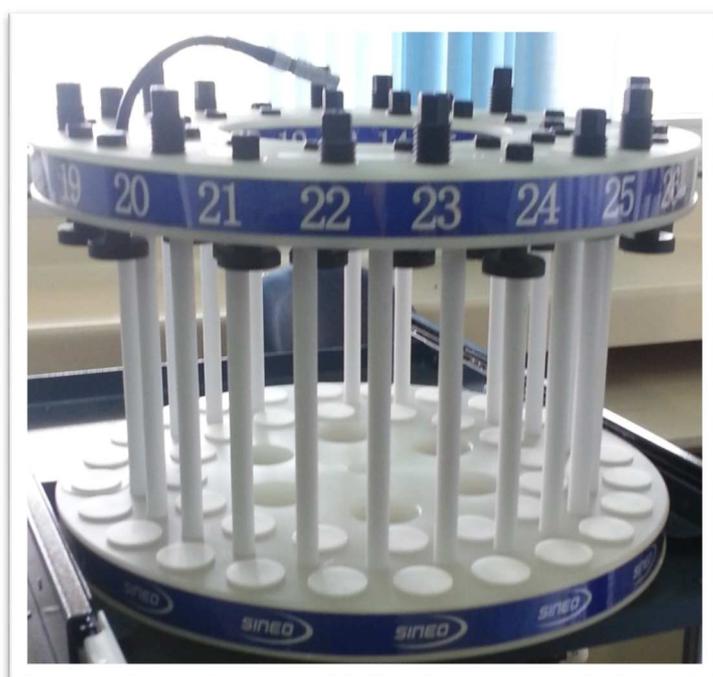


Figure 16 : Plateau (rotor)

2. Visseuse/dévisseuse de la marque HITACHI.



Figure 17 : Visseuse/dévisseuse de la marque HITACHI

3. Godets de 50 ml.
4. Eprouvette de verre graduée de 20 ml.
5. Hotte chimique (ERLAB).
6. Les réactifs :

Deux réactifs ont été utilisés : l'acide nitrique et le peroxyde d'hydrogène :

● L'acide nitrique :

Il entre dans des réactions d'estérification, d'oxydation et de nitration avec les matières organiques aromatiques et aliphatiques ; il en résulte des acides carboxyliques simples. L'acide nitrique présente l'avantage d'être facile à éliminer après oxydation, du fait de son faible point d'ébullition qui égale 120 °C à 68 % [96].

La solution d'acide nitrique qu'on a utilisée est d'une concentration de 65 %, elle est de la marque CARLO ERBA.

● Le peroxyde d'hydrogène :

L'oxydation de la matière organique est plus efficace lorsqu'on mélange le peroxyde d'hydrogène avec un acide tel que l'acide nitrique ; Le pouvoir d'oxydation se trouve ainsi renforcé [96]. Dans notre cas, on a utilisé un produit de la marque Scharlau dont la concentration est de 30 %.

7. Echantillons : Mixtures herbales.

2.3. Méthode

- 0.5 g de la mixture herbale est pesée et transférée dans le récipient de minéralisation.
- À l'aide d'une éprouvette de verre graduée, ajouter lentement dans l'ordre:
 - 8 ml de l'acide nitrique (HNO_3)
 - 1ml du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)
- Refermer le flacon.
- Remonter l'ensemble des pièces dans le plateau (rotor).
- Serrer à l'aide de la visseuse /dévisseuse.
- Placer le tout dans le four à micro-ondes.
- La minéralisation se fait en trois temps :
 - À température $T=130^\circ\text{C}$ pendant 15 minutes.
 - À température $T=150^\circ\text{C}$ pendant 10 minutes.
 - À température $T=180^\circ\text{C}$ pendant 20 minutes.
- Après refroidissement, récupérer et ouvrir les récipients à l'aide de la visseuse/dévisseuse.
- Enfin, le résidu obtenu est récupéré après refroidissement avec 50 ml d'eau distillée dans des godets ; on nomme le produit récupéré qui sera directement dosé, minéralisé.

NB : Pour chaque arbre étudié 2 échantillons ont été minéralisés pour une double lecture par SAA.

2.4. Précautions

Les conditions extrêmes atteintes dans cette méthode dissolvent la plupart des échantillons, mais la manipulation est potentiellement très dangereuse. Heureusement, le four à micro-ondes possède de nombreuses fonctionnalités de sécurité ; Il est impératif que les règles de sécurité soient respectées lors de l'exécution d'une minéralisation :

- Il faut garder la distribution régulière et symétrique des récipients de minéralisation et les fixer verticalement dans leurs localisations.
- Lors de l'installation du capteur de température, on doit s'assurer que la sonde de température est totalement insérée dans le tube.
- À la fin de la digestion, il faut attendre au moins 10 minutes avant de retirer les récipients de minéralisation de la chambre, porter des gants et des vêtements de travail correctement avant de relâcher la pression. Dévisser lentement la vanne de décharge de pression. Il faut être prudent pour éviter tout accident.

3. Dosage du plomb et du cadmium par spectrométrie d'absorption atomique électrothermique

3.1. Matériel

1. Spectromètre d'absorption atomique modèle analyte 800 de la marque Perkin Elmer : comprenant un système motorisé de changement d'atomiseur, avec passage de la flamme au four graphite par un simple clic de la souris de l'ordinateur.

Caractéristiques : Spectromètre flamme et four. Système optique à double faisceau en temps réel pour la flamme ; Correction par effet Zeeman alternatif longitudinal pour le four ; sélection et alignement automatique des lampes, détecteur solide haute énergie ; tube à plate-forme intégrée.

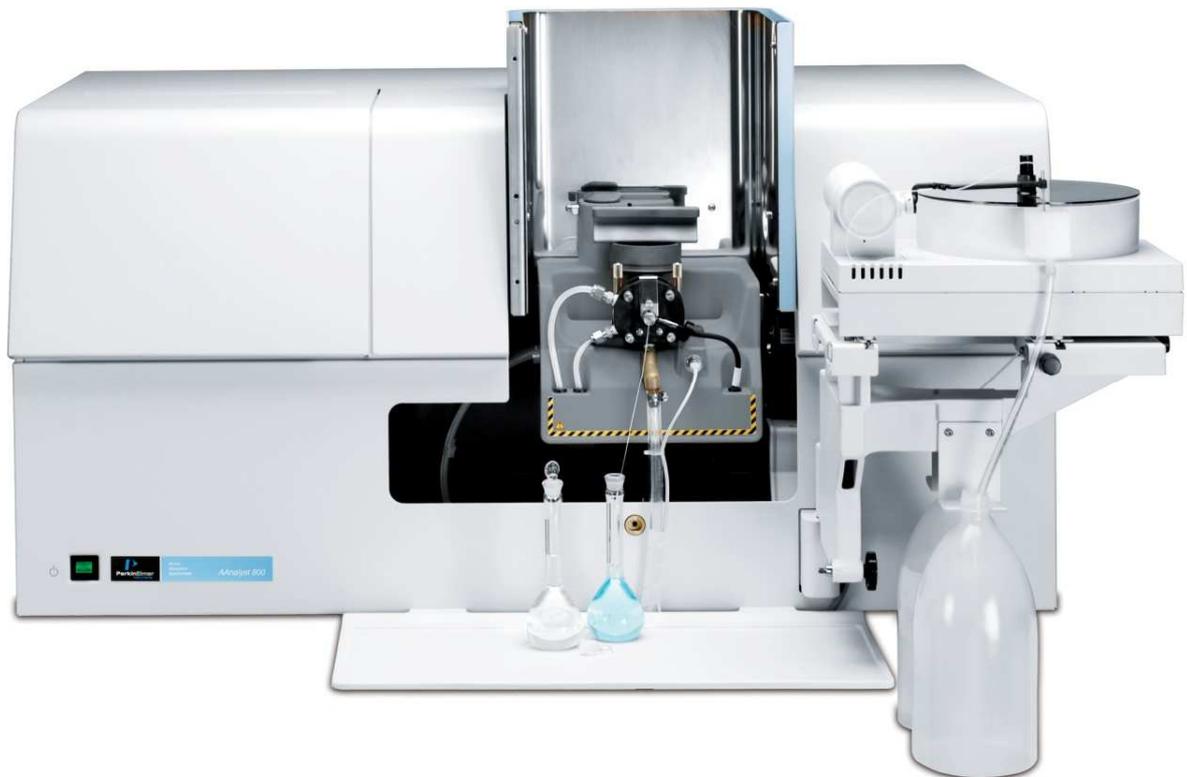


Figure 18 : Spectrophotomètre d'absorption atomique, SAA800.

2. Passeur automatique d'échantillons : AS 800 (PERKIN ELMER).
3. Un agitateur magnétique.

4. De la verrerie, des Micropipettes, des godets et des cupules.
5. Réactifs :
 - ❖ Une solution étalon de plomb : titré à 1,000 g /ℓ de Pb.
 - ❖ Une solution étalon de cadmium : titré à 1,000 g /ℓ de Cd.
 - ❖ Acide nitrique à 65 %.
 - ❖ Peroxyde d'hydrogène à 30 %
 - ❖ Ammonium dihydrogénophosphate $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$.
 - ❖ Nitrate de magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.
 - ❖ Eau distillée.
6. Echantillons : Minéralisât des mixtures herbales.

3.2. Méthode

3.2.1. Principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique :

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur le principe qu'une population d'atomes à l'état E_0 peut absorber des photons d'énergie $h\nu$, et qu'une estimation du nombre de photons absorbés peut être reliée à la concentration de l'élément dans la solution à analyser.

Une population d'atomes est générée dans un atomiseur (four ou flamme). Cette population est éclairée par un rayonnement lumineux de longueur d'onde λ_0 et d'intensité I_0 . Lors du passage de ce rayonnement à travers du nuage atomique, les atomes au niveau fondamental E_0 peuvent absorber de la lumière de telle sorte que, à la sortie du nuage, l'intensité lumineuse est égale à I . La longueur d'onde n'a pas changé. Les atomes qui sont passés à l'état excité E_1 vont très rapidement revenir à l'état fondamental en émettant un photon de même énergie que celui qui a été absorbé et, par conséquent, à la même longueur d'onde λ_0 .

Loi de Beer-Lambert

L'intensité de l'absorption dépend directement du nombre de particules absorbant la lumière.

On définit l'absorbance $A(\lambda_0)$ par : $A(\lambda_0) = \log \frac{I_0}{I}$

Avec :

- I_0 : Intensité de rayonnement initiale de la source lumineuse.

- I : Intensité de rayonnement transmis à travers d'une solution de concentration C (en mol/l).

L'expérience montre que pour une solution peu concentrée en substance absorbante, l'absorbance $A(\lambda_0)$ est proportionnelle à la longueur de la cuve ℓ et à la concentration C de la substance absorbante, ce que traduit la loi de Beer Lambert : $A(\lambda_0) = \varepsilon \ell C$

ε : est le coefficient d'absorption de la substance considérée [97].

3.2.2. Appareillage

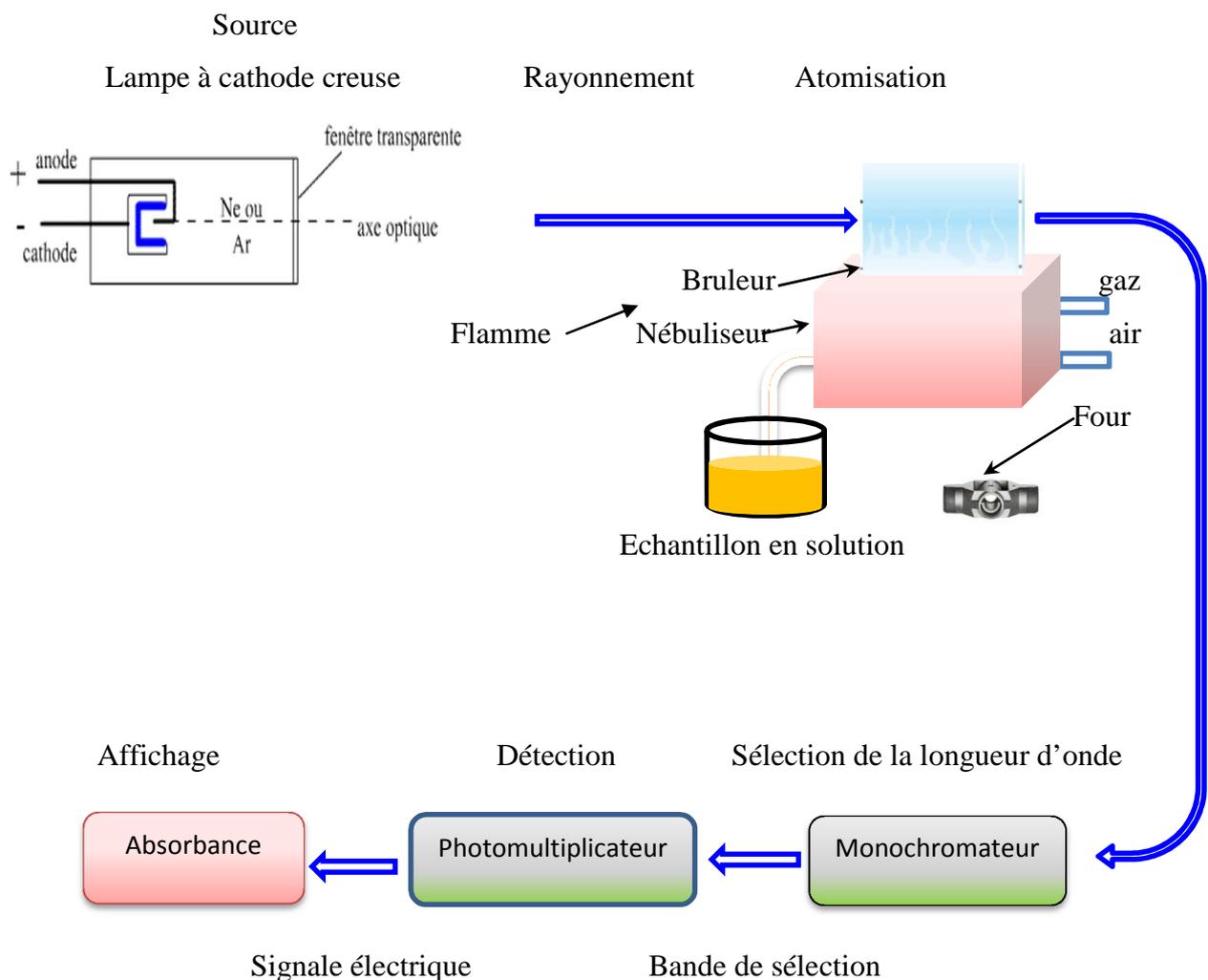


Figure 19 : Les éléments d'un appareil d'absorption atomique à flamme ou à four.

Notre spectromètre d'absorption atomique SAA800 Perkin Elmer comprend :

- ❖ Une source primaire : Soit une Lampe à cathode creuse ou une lampe à décharge EDL (Electrodeless Discharge Lamp).
- ❖ Un atomiseur : le four en graphite ou le système flamme ; pour le dosage du plomb et du cadmium, l'atomiseur utilisé est le four.
- ❖ Un monochromateur.
- ❖ Un photomultiplicateur.
- ❖ Un enregistreur.
- ❖ En plus de ces éléments de base, on retrouve également : un correcteur d'absorption non spécifique par effet ZEEMAN et un logiciel de traitement des données.
- ❖ Enfin l'appareil est accompagné d'un passeur d'échantillons automatisé AS 800 (PERKIN ELMER).

Pour bien comprendre le fonctionnement de l'appareil, on va expliquer dans ce qui suit, le rôle de ses principales composantes :

3.2.2.1. La source primaire :

Étant donné que les atomes absorbent la lumière à une longueur d'onde spécifique, il est nécessaire d'utiliser une source qui émet le spectre de l'élément étudié, dans une étroite bande. On distingue généralement deux types de lampes: les lampes à cathodes creuses (HCL : Howllow Cathode Lamp) et les lampes à décharge (EDL : Electrodeless Discharge Lamp).

⌘ **Lampe à cathode creuse (HCL hollow cathode lampe)** (utilisée pour le dosage du plomb)

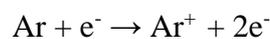
Son rôle est de produire une radiation lumineuse à une longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser (raie d'émission), $\lambda_0 = 283.3$ nm pour le plomb. Les photons émis à cette longueur d'onde caractéristique pourront être absorbés dans l'atomiseur par la raie d'absorption. L'intensité lumineuse de la raie d'émission doit être la plus élevée possible, et sa largeur spectrale doit être très faible, la raie d'émission devant être plus étroite que la raie d'absorption.

La lampe est constituée d'un tube en verre d'une vingtaine de centimètres, fermé à l'extrémité par une fenêtre de quartz transparente aux UV, d'une anode en W (tungstène), d'une cathode dont le fond est usiné en plomb.



Figure 20 : Lampe à cathode creuse

L'air est évacué hors de la lampe et remplacé par un gaz inerte (l'argon) sous faible pression. Lorsqu'on lance l'analyse, une différence de potentiel d'environ 300 volts est appliquée entre l'anode et la cathode, une décharge va apparaître entre les deux électrodes ; la cathode va émettre des électrons hautement énergétiques. Ces électrons vont ioniser le gaz de remplissage :



Ces ions vont percuter le fond de la cathode et arracher des atomes de celle-ci, avec passage à l'état excité de ces derniers ; de l'état excité ils vont redescendre à l'état fondamental en émettant chacun un photon à la longueur d'onde voulue.

⌘ **La lampe EDL (Electrodeless Discharge Lamp)** utilisée pour le dosage du cadmium

Elle est utilisée pour des éléments comme le cadmium ; une petite quantité de l'élément, sous forme de sel, est placée dans un bulbe de quartz contenant un gaz inerte. Le bulbe est placé dans un cylindre en céramique entouré par une bobine. Lorsque le courant passe dans la bobine, un champ se crée, ionise le gaz inerte et excite les atomes se trouvant à l'intérieur du bulbe, atomes qui émettent alors leur spectre caractéristique.

La lampe EDL donne parfois de meilleures performances et possède une durée de vie supérieure à celle de la lampe à cathode creuse.

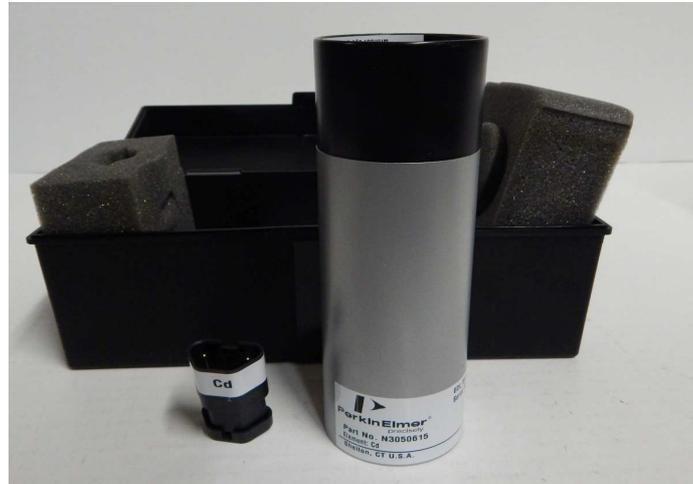


Figure 21 : Lampe EDL

3.2.2.2. L'atomiseur : Four en graphite

Le rôle de l'atomiseur est de produire des atomes, ceux-ci doivent se trouver à l'état fondamental pour pouvoir absorber les photons provenant de la source.

Notre appareil est doté d'un atomiseur à tube de graphite ; le faisceau lumineux le parcourt transversalement.



Figure 22 : Four en graphite

Le four est en contact électrique avec des électrodes ; il est chauffé suivant un programme thermique par effet de joule, par passage de courant élevé dans les électrodes. On fait passer de l'argon à l'intérieur du tube afin d'éviter que le graphite ne brûle instantanément au contact de l'oxygène atmosphérique, les températures pouvant s'élever à plus de 2000 °C. De part et d'autre du four, sont disposés des thermomètres à infrarouge dans le but de mesurer la température de ce dernier pendant les diverses étapes de mesure.

L'appareil est accompagnée d'un passeur automatique d'échantillons AS 800 (PERKIN ELMER), qui comporte entre autres une aiguille en propylène ; cette automatisation n'influe pas sur la qualité de mesure, mais facilite la tâche de l'analyste. Les passeurs automatiques d'échantillons sont capable de prélever les solutions (20µl) et également d'effectuer les rinçages intermédiaires, les dilutions éventuelles, les additions de solutions stocks (ajouts dosés) ainsi que des réétalonnages.

Après l'introduction de l'échantillon à l'intérieur du tube (Four en graphite), celui-ci est chauffé suivant un programme thermique ; de façon générale, ce programme comprend les trois étapes essentielles suivantes :

- 🌿 **Séchage** : L'évaporation du solvant doit être complète pour éviter des pertes par projections due à l'augmentation brusque de la température au début de l'étape suivante.
- 🌿 **Pyrolyse** : Cette étape permet de simplifier la matrice de l'échantillon, d'éliminer les fumées, les vapeurs moléculaires et autres constituants formés lors de la minéralisation des substances organiques.
- 🌿 **Atomisation** : l'étape d'atomisation permet de dissocier la matrice résiduelle et d'atomiser le plus sélectivement possible l'élément dosé.

Après l'atomisation, une étape de nettoyage à température élevée permet d'évacuer les résidus subsistants dans le tube.

L'atomisation électrothermique donne lieu à un signal d'absorbance de courte durée, dont l'intensité est dépendante de la quantité de l'élément considéré.

3.2.2.3. Un monochromateur :

Permet de sélectionner la longueur d'onde correspond à l'élément à doser, et à éliminer les radiations parasites qui correspondent à toutes les radiations ayant longueur d'onde différente de celle qu'on a choisie.

3.2.2.4. Un photomultiplicateur

Le photomultiplicateur produit un courant électrique proportionnel à l'intensité de rayonnement électromagnétique détecté.

3.2.2.5. Un enregistreur

Le courant électrique produit par le photomultiplicateur est visualisé par un pic proportionnel à l'absorbance de la substance ; la visualisation se fait sur l'écran du micro-ordinateur intégré au spectrophotomètre.

3.2.2.6. Le Correcteur d'absorption non spécifique ANS : par effet ZEEMAN

Le rôle du correcteur est de mesurer automatiquement les ANS dues aux interférences de tout genre, afin de les soustraire de l'absorbance totale. Pour que la correction soit valable, il faut qu'elle soit effectuée aussi près que possible de la longueur d'onde caractéristique λ_0 . L'effet Zeeman est un phénomène de décomposition des raies spectrales que l'on observe lorsqu'une source lumineuse est placée dans un champ magnétique.

Sous l'action d'un champ magnétique, le niveau excité d'un atome va se diviser en trois sous niveaux, suivant la valeur du nombre quantique magnétique. Un de ces niveaux, E_1 , est exactement à la même énergie qu'en l'absence de champ magnétique. Les deux autres sont répartis systématiquement de part et d'autre du niveau central.

Remarques

À côté des interférences spectrales, on retrouve également de possibles interférences chimiques et physiques :

-  Interférences chimiques : appelées effet de matrice, elles altèrent la densité de vapeur atomique ou sa vitesse de formation. Elles résultent des modifications, dans la source d'atomisation, des processus de dissociation, d'oxydo-réduction ou d'ionisation. Une utilisation de modificateur de matrice adéquate permet de réduire ces interférences si elles existent. Le modificateur de matrice utilisé pour doser le plomb et le cadmium, dans les méthodes qui vont suivre, est un mélange de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
-  Interférences physiques : elles sont généralement liées aux propriétés physiques des solutions étudiées. En SAA four, les interférences de transport ne se limiteront qu'aux erreurs entraînées par la différence de viscosité entre les étalons et les échantillons, mais dans une moindre mesure qu'en SAA flamme [98,99].

3.3. Mode opératoire

3.3.1. Etapes initiales

Les étapes suivantes sont communes aux deux méthodes de dosage du plomb et du cadmium

a) Lavage de la verrerie

Détergent → eau du robinet → eau distillée

b) Préparation de modificateur de la matrice

Mélange de $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ et $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

- ✦ Mettre dans une fiole de 1ℓ : 10g de Phosphate de monoammonium : $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
- ✦ Ajouter une quantité suffisante de l'eau distillée pour compléter 1ℓ.
- ✦ Mettre 0,6g de Nitrate de magnésium $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ dans une autre fiole de 1ℓ.
- ✦ Ajouter une quantité suffisante de l'eau distillée pour compléter 1ℓ.
- ✦ Mélanger les 2 solutions préparées à volume égal V 1:1

c) Préparation du blanc réactif

Le blanc réactif est formé de tous les réactifs utilisés :

- ✦ 16 % d'acide nitrique (HNO_3).
- ✦ 2 % de Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).
- ✦ Quantité suffisante d'eau distillée pour compléter à 100 %.

d) Préparation du blanc procédure

Le blanc procédure, appelé aussi blanc analytique ou blanc de méthode, est formé de tous les réactifs utilisés :

- ✦ 16 % d'acide nitrique (HNO_3)
- ✦ 2 % de Peroxyde d'hydrogène (H_2O_2).
- ✦ Quantité suffisante d'eau distillée pour compléter à 100 %.

Le blanc procédure va en plus subir toutes les étapes de minéralisation subis par les échantillons (mixtures herbales).

Les deux blancs, réactif et procédure permettent de détecter d'éventuelles contaminations et d'identifier leurs sources (provenant des réactifs ou de la procédure), une fois les résultats négatifs l'un des 2 blancs pourra être utilisé pour la détermination de la limite

de quantification de la méthode, la préparation de la gamme et des contrôles, et la réalisation des dilutions.

3.3.2. Dosage du plomb

3.3.2.1. Conditions analytiques

- ✧ Longueur d'onde : 283,3 nm.
- ✧ Source primaire : HCL (Lampe à cathode creuse)
- ✧ Programme thermique, l'analyse du plomb a été effectuée suivant un programme thermique (Tableau 05 ci-dessous).

Tableau 05 : Programme thermique du plomb.

	Température (°C)	Temps de montée (sec)	Temps de maintien (sec)
Séchage	110	5	20
	130	10	5
Pyrolyse	850	10	20
Atomisation	1600	0	5
Nettoyage	2450	1	3

3.3.2.2. Préparation des solutions étalon de 50 ppb et 100 ppb

À partir de la solution mère à 1g/l et en utilisant la formule $C_1V_1 = C_2V_2$ on prépare les solutions étalons 50 ppb et 100 ppb :

Solution étalon 50 ppb

$$C_2 = 50 \text{ ppb} = 50 \mu\text{g/l}$$

$$\begin{cases} C_1: 1\text{g/l} & V_1? \\ C_2: 50 \mu\text{g/l} & V_2 = 1\ell \end{cases} \Rightarrow V_1 = \frac{50 \mu\text{g/l} \times 1\ell}{1 \text{g/l}} = \frac{50 \times 10^{-6}\text{g/l} \times 1000\text{ml}}{1 \text{g/l}} = 0,05 \text{ml}$$

Donc :

- Mettre 0,05 mL de la solution étalon (1g/l) dans une fiole de 1l.
- Ajouter une quantité suffisante de blanc pour compléter à 1l.

Solution étalon 100 ppb

$$C_2 = 100 \text{ ppb} = 100 \mu\text{g/l}$$

De la même manière :

$$\begin{cases} C_1 = 1 \text{ g/l} & V_1 = ? \\ C_2 = 100 \mu\text{g/l} & V_2 = 1 \text{ l} \end{cases} \Rightarrow V_1 = \frac{100 \mu\text{g/l} \times 1 \text{ l}}{1 \text{ g/l}} = \frac{100 \times 10^{-6} \text{ g/l} \times 1000 \text{ mL}}{1 \text{ g/l}} = 0,1 \text{ mL}$$

Donc :

- Mettre 0,1 mL de la solution étalon (1g/l) dans une fiole de 1l.
- Ajouter une quantité suffisante de blanc pour compléter à 1l.

Remarque

- ✳ La solution à 50 ppb est utilisée pour le contrôle et la préparation des solutions de la gamme de dilution.
- ✳ La solution de 100 ppb est utilisée pour la préparation des solutions de la gamme de dilution.

3.3.2.3. Calibration

- ◆ À partir des solutions à 50 ppb et 100 ppb placées dans le passeur d'échantillon et du blanc procédure, l'appareil effectue lui-même les dilutions nécessaires pour les différents points de la gamme d'étalonnage ; le volume final de chaque solution de la gamme injectée est de 20µl + 5µl de modificateur de matrice.
- ◆ Choix des concentrations : à partir des normes utilisées par le CNT concernant le plomb dans les feuilles des végétaux, on fait les calculs suivants :

Norme : $\leq 10 \text{ ppm (mg/Kg)}$: Concentration susceptible d'induire une toxicité.

10 mg de plomb \rightarrow 1000 g de mixture herbale

$x \rightarrow 0,5 \text{ g}$

$$\Rightarrow x = \frac{10 \text{ mg} \times 0,5 \text{ g}}{1000 \text{ g}} = 0,005 \text{ mg}$$

$$0,005 \text{ mg du plomb} \rightarrow 50 \text{ ml}$$

$$m \rightarrow 1000 \text{ ml}$$

$$\Rightarrow m = \frac{0,005 \text{ mg} \times 1000 \text{ ml}}{50 \text{ ml}} = 0,1 \text{ mg}$$

☛ La concentration du plomb cible est donc :

$$C = 0,1 \text{ mg/l} = 0,1 \text{ ppm} = 100 \text{ PPb} = 100 \mu\text{g/l}$$

☛ Les points de la gamme doivent être proches de cette valeur.

☛ une méthode déjà validée pour doser le plomb dans des mixtures herbales, comprenant les points suivants a été utilisée : blanc, 10 ppb, 30 ppb, 50 ppb, 70 ppb et 90 ppb

☛ En cas de concentration supérieure à 90 ppb une dilution est réalisée

3.3.2.4. Résultats de la calibration et des contrôles

Les absorbances mesurées pour la gamme indiquée ci-dessus sont regroupées dans le tableau 06.

Tableau 06 : Les absorbances correspondant à la gamme de calibration (plomb).

<i>Concentrations</i>	<i>Blanc</i>	<i>10 PPb</i>	<i>30 PPb</i>	<i>50 PPb</i>	<i>70 PPb</i>	<i>90 PPb</i>
<i>Absorbances</i>	0,0023	0,0271	0,0791	0,1332	0,1843	0,2265

a. Etablissement de la courbe d'étalonnage

À partir des absorbances obtenues, la courbe suivante a été tracée et a servi pour la calibration et le calcul des résultats, voir figure 23.

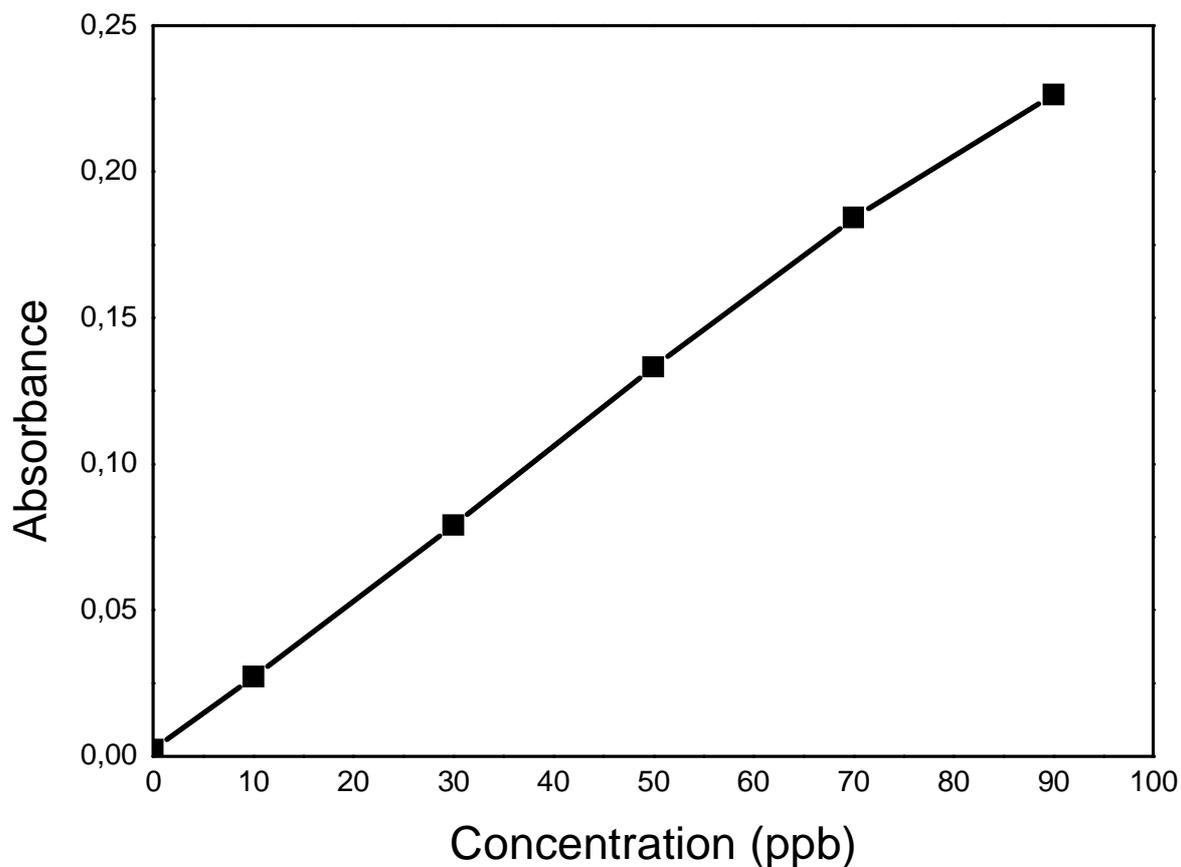


Figure 23 : courbe d'étalonnage du plomb

Les paramètres de la courbe sont :

- ✧ Pente $a = 0.00255$
- ✧ L'ordonnée à l'origine $b = 0.00223$
- ✧ Coefficient de corrélation $r = 0.999271$

b. Limite de quantification

À partir d'une série de blancs lancés la limite de quantification de la méthode a été calculée :

$$\mathbf{LQ = 2.25 \text{ ppb}}$$

c. Résultats du contrôle

(solution à 50 ppb) : 50.66 ppb

3.3.2.5. Lancement des échantillons

- ✿ Mettre environ 1 ml de chaque minéralisât de la mixture herbale à analyser dans des cupules.
- ✿ Placer les cupules sur le plateau de l'appareil.
- ✿ Le volume d'échantillon à analyser injecté dans le four est de 20 μ l.
- ✿ Le volume de modificateur de matrice prélevé pour chaque échantillon est de 5 μ l.
- ✿ Mesurer l'absorbance de la solution contenant l'élément à doser.
- ✿ Les densités optiques sont relevées après établissement de la moyenne de trois lectures successives de chaque solution.
- ✿ La concentration de l'échantillon est directement lue sur la courbe d'étalonnage établie.
- ✿ Pour chaque arbre étudié faire la moyenne des 2 échantillons dosés.

3.3.3. Dosage de cadmium

3.3.3.1. Conditions analytiques

- ✧ Longueur d'onde : 228,8 nm
- ✧ Source primaire : lampe EDL
- ✧ Programme thermique (tableau). L'analyse du cadmium a été effectuée suivant un programme thermique (Tableau 07 ci-dessous).

Tableau 07 : Programme thermique du cadmium.

	Température (°C)	Temps de montée (sec)	Temps de maintien (sec)
Séchage	110	1	30
	130	15	30
Pyrolyse	800	10	20
Atomisation	1400	0	3
Nettoyage	2450	1	3

3.3.3.2. Préparation de la solution étalon à 5 ppb

À partir de la solution mère à 1g/l et en utilisant la formule $C_1V_1 = C_2V_2$ on prépare la solution étalon 5 ppb

$$C_2 = 5 \text{ ppb} = 5 \mu\text{g}/\ell$$

$$\begin{cases} C_1 = 1\text{g}/\ell \\ C_2 = 5 \mu\text{g}/\ell \end{cases} \quad \begin{matrix} V_1 = ? \\ V_2 = 1\ell \end{matrix} \Rightarrow V_1 = \frac{5 \mu\text{g}/\ell \times 1\ell}{1 \text{g}/\ell} = \frac{5 \times 10^{-6} \text{g}/\ell \times 1000\text{m}\ell}{1 \text{g}/\ell} = 0,005 \text{m}\ell$$

Donc :

- Mettre 0,005 mℓ de la solution étalon (1g/ℓ) dans une fiole de 1ℓ.
- Ajouter une quantité suffisante d'eau distillée pour compléter 1ℓ.

La solution à 5 ppb est utilisée pour le contrôle et la préparation des solutions de la gamme de dilution.

3.3.3.3. Calibration

À partir de la solution à 5 ppb placée dans le passeur d'échantillon et du blanc procédure, l'appareil effectue lui-même les dilutions nécessaires pour les différents points de la gamme d'étalonnage ; le volume final de chaque solution de la gamme injectée est de 20μl +5μl de modificateur de matrice

Choix des concentrations :

À partir des normes utilisées par le CNT concernant le cadmium dans les feuilles des végétaux $\leq 0.3 \text{ ppm (mg/Kg)}$: Concentration susceptible d'induire une toxicité. Les mêmes calculs effectués pour le plomb ont été réalisés pour le cadmium. La concentration du cadmium cible est donc

$$C = 0,003 \text{ mg}/\ell = 0,003 \text{ ppm} = 3 \text{ ppb} = 3 \mu\text{g}/\ell$$

Les points de la gamme doivent être proches de cette valeur ; une méthode déjà validée pour doser le cadmium dans des mixtures herbales comprenant les points suivants a été utilisée : blanc, 1 ppb, 2 ppb, 3ppb, 4 ppb et 5ppb

En cas de concentration supérieure à 5 ppb une dilution est réalisée

3.3.3.4. Résultats de la calibration et des contrôles

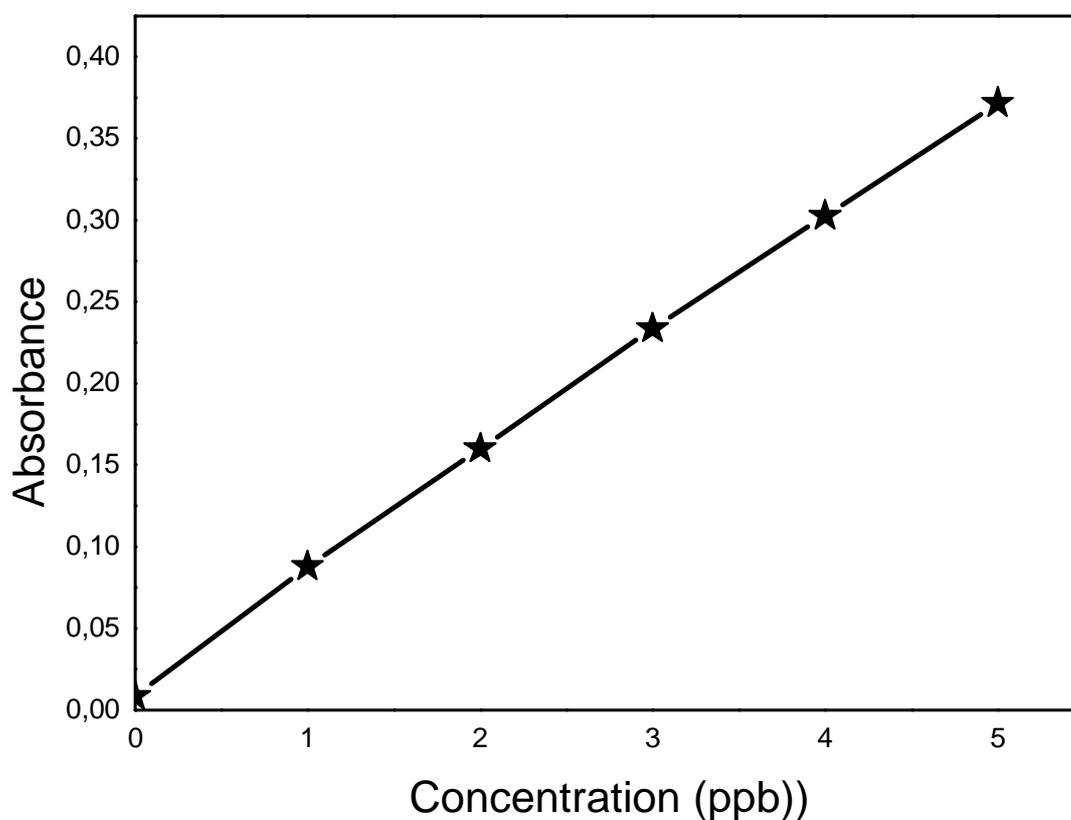
Les absorbances mesurées pour la gamme indiquée ci-dessus sont regroupées dans le tableau 08.

Tableau 08 : Les absorbances correspondant à la gamme de calibration (cadmium).

<i>Concentrations</i>	Blanc	1 ppb	2 ppb	3 ppb	4 ppb	5 ppb
<i>Absorbances</i>	0.0087	0.088	0.1601	0.2337	0.3026	0.3716

a. Etablissement de la courbe d'étalonnage

À partir des absorbances obtenues, la courbe suivante a été tracée et a servi pour la calibration et le calcul des résultats

**Figure 24** : Courbe d'étalonnage du cadmium

Les paramètres de la courbe :

- ✧ Pente $a = 0.07434$
- ✧ L'ordonnée à l'origine $b = 0.00511$
- ✧ Coefficient de corrélation $r = 0.99948$

b. Limite de quantification

À partir d'une série de blancs lancés la limite de quantification de la méthode a été calculée :

$$\mathbf{LQ = 0.43 \text{ ppb}}$$

c. Résultats du contrôle

(Solution à 5 ppb) : 5.20 ppb

3.3.3.5. Lancement des échantillons

- ✿ Mettre environ 1 ml de chaque minéralisât de la mixture herbale à analyser dans des cupules.
- ✿ Placer les cupules sur le plateau de l'appareil.
- ✿ Le volume d'échantillon à analyser injecté dans le four est de 20 μ l.
- ✿ Le volume de modificateur de matrice prélevé pour chaque échantillon est de 5 μ l.
- ✿ Mesurer l'absorbance de la solution contenant l'élément à doser
- ✿ Les densités optiques sont relevées après établissement de la moyenne de trois lectures successives de chaque solution.
- ✿ La concentration de l'échantillon est directement lue sur la courbe d'étalonnage établie.
- ✿ Pour chaque arbre étudié faire la moyenne des 2 échantillons dosés

4. Résultats

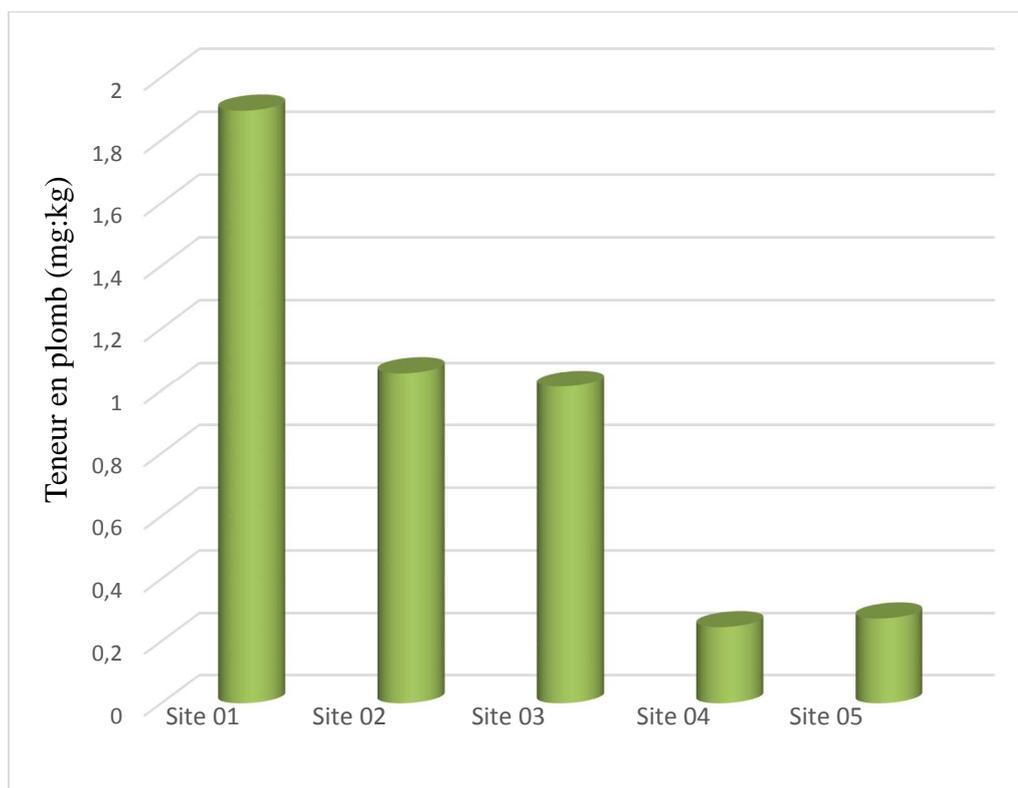
4.1. Résultats du dosage du plomb

Les résultats du dosage de plomb dans les mixtures herbales des cinq échantillons étudiés sont donnés dans le tableau 09 :

Tableau 09 : La concentration du plomb dans les cinq échantillons étudiés

Echantillons	Concentrations (ppm : mg/kg)
Site 01 : Tizi N'becher	1,894
Site 02 : Elkaria	1,058
Site 03 : Léchabane	1,014
Site 04 : Boussada	0,246
Site 05 : Elmorabatine	0,274

Le résultat affiché pour chaque échantillon représente la moyenne obtenue pour les 2 minéralisats de chaque mixture herbale

**Figure 25** : Représentation graphique de la teneur en plomb dans les cinq échantillons étudiés

Dans le tableau 10, on compare la moyenne du plomb dans les feuilles récoltées dans des sites exposés à la pollution due au trafic routier, avec la moyenne du plomb dans les feuilles récoltées dans des sites non exposés au trafic routier.

Tableau 10 : Comparaison de la moyenne du plomb entre les sites exposés et ceux qui ne sont pas exposés au trafic routier

Echantillons	Concentration (ppm : mg/kg)
Sites non exposés à la pollution due au trafic routier	0,260
Sites exposés à la pollution due au trafic routier	1,322

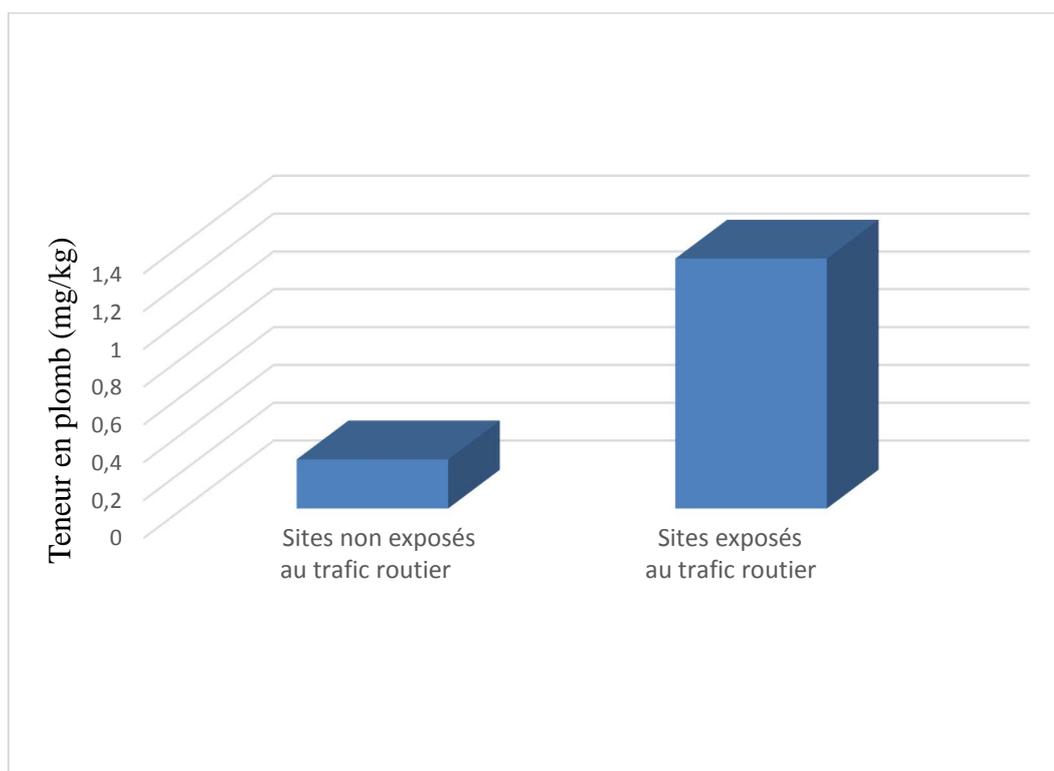


Figure 26 : Comparaison entre la moyenne du plomb mesurée dans les feuilles de frêne exposées à la pollution routière avec celle mesurée dans les feuilles qui ne sont pas exposées

La figure 26 montre clairement que les feuilles de frêne exposées à la pollution routière contiennent des quantités de plomb plus élevées en comparaison avec les feuilles récoltées dans des sites éloignés du trafic routier.

4.2. Résultats du dosage du cadmium

Les résultats du dosage du cadmium dans la mixture herbale des cinq échantillons étudiés sont donnés dans le tableau 11.

Tableau 11 : Résultats du dosage du cadmium dans les différents sites étudiés

Echantillon	Concentration (ppm : mg/kg)
Tizi N'becher	Non détecté
Elkaria	Non détecté
Léhabane	Non détecté
Boussada	Non détecté
Elmorabidine	Non détecté

Comme il est montré sur le tableau 11, des résultats négatifs ont été obtenus pour tous les échantillons étudiés.

5. Discussions

- Les résultats obtenus après dosage du plomb dans les feuilles de frêne montrent que tous les échantillons étudiés présentent des taux de plomb dans les normes < 10 ppm (tableau 09).
- Même si les tests statistiques pour comparer les moyennes du taux de plomb dans les mixtures herbales, entre les échantillons exposés et non exposés, ne sont pas significatifs, vu le nombre d'échantillons trop faible, on peut cependant faire le constat suivant :
 - On peut noter d'après la figure 26 que les échantillons exposés au trafic routier présentent des taux plus élevés en plomb par rapport aux échantillons non exposés, ainsi la moyenne du taux de plomb dans les mixtures herbales des échantillons exposés, qui est de 1.322 ppm, est 5 fois plus élevée que la moyenne du taux de

plomb dans les mixtures herbales des échantillons non exposés au trafic routier, qui est de 0.26 ppm (tableau 10).

- Pour les feuilles récoltées sur le site 01 à Tizi N'bechar, le taux de plomb est 10 fois plus élevé que le taux présent sur les feuilles récoltées dans les sites non exposés au trafic routier
- Du même, les feuilles de frêne récoltées au niveau du site 01 contiennent un taux plus élevé de plomb (presque double) en comparaison avec les échantillons récoltés dans les sites 02 et 03, également exposés au trafic routier. Cet effet peut être expliqué de diverses façons :
 - ✧ Soit par la position des arbres du site 01 qui se trouvent directement au bord de la route, en contact avec le goudron, alors que ce n'est pas le cas pour les sites 02 et 03 où les arbres de frêne se trouvent à quelques mètres de la route, dans ce cas la teneur en plomb dépendrait clairement de la proximité des arbres aux routes.
 - ✧ Ou encore par le fait que les arbres du site 01 sont situés dans une petite ville, là où le vent est ralenti par plusieurs obstacles situés en bord de route, comme les bâtiments par exemple ; l'affaiblissement du vent, qui est responsable de la dispersion des polluants, peut empêcher la diffusion de ces derniers et conduire à leurs accumulations dans le site d'émission, d'où une concentration importante en plomb au niveau des sites situés en milieu urbain.
- Les échantillons non exposés à la pollution routière contiennent quand même une quantité de plomb même faible ; celle-ci peut être attribuée soit à la contamination du sol ou bien de l'air : le plomb rejeté par le trafic routier ou provient d'autres sources peut se déplacer sous l'effet du vent et se déposer à des endroits loin du site de l'émission ; pour pouvoir expliquer l'origine de cette contamination, un dosage du plomb dans le sol et dans l'air est recommandé.
- Les résultats obtenus après dosage du cadmium dans les feuilles de frêne montrent que tous les échantillons étudiés présentent des taux de cadmium dans les normes $< 0,3$ ppm (tableau 11)
 - Cependant on ne peut pas conclure que le cadmium n'existe pas dans les feuilles de frêne étudiées, car la technique utilisée n'est peut-être pas suffisamment sensible pour détecter et doser cet élément trace.
 - Aucune comparaison des échantillons n'est donc possible

- Enfin, il faut tenir compte du fait que les feuilles utilisées ont été récoltées au mois d'avril ; une récolte plus tardive donnerait des résultats peut être différents pour le plomb ainsi que pour le cadmium.

Conclusion

CONCLUSION

Afin d'évaluer un éventuel risque d'exposition aux éléments traces métalliques lors de la consommation de feuille de frêne, notamment sous forme de tisane, un dosage des éléments plomb et cadmium a été réalisé sur des feuilles provenant de sites exposés et non exposés au trafic routier.

Les feuilles transformées en mixtures herbales par broyage ont été minéralisées par digestion acide au micro-ondes, ce qui a permis un gain de temps intéressant.

Le dosage a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique à four, technique suffisamment sensible pour quantifier le plomb à partir de 2,25 ppb et pour quantifier le cadmium à partir de 0.43 ppb

Les résultats obtenus indiquent que les deux éléments plomb et cadmium sont dans les normes : $Pb < 10$ ppm et $Cd < 0,3$ ppm

Les absorbances obtenues avec le cadmium sont toutes négatives, ceci peut indiquer que les échantillons récoltés ne contiennent pas de cadmium, comme il est possible qu'il soit présent à des teneurs trop faibles pour être détecté par la méthode de dosage utilisée ; pour cela un dosage par une méthode encore plus sensible, telle que la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif est recommandé

La moyenne du taux de plomb dans les mixtures provenant de sites exposés au trafic routier est de 1.322 ppm, celle obtenue avec les mixtures provenant des sites non exposés est de 0.26 ppm, soit 5 fois moins que les sites exposés, ce qui peut laisser supposer un lien direct du taux de plomb dans les feuilles de frêne avec la proximité au trafic routier

Les résultats obtenus avec les feuilles provenant du site numéro 1 vont également dans ce sens ; en effet, les arbres de ce site sont directement en contact avec la route, leurs feuilles présentent la teneur la plus élevée en plomb : 1.894 ppm, mais il faut également tenir compte dans ce site, de la situation urbaine qui influence la vitesse du vent et donc, peut faciliter le dépôt de l'élément à proximité.

Même si cette étude a été réalisée sur un nombre d'échantillons insuffisamment élevés pour permettre une comparaison statistiquement significative, les résultats intéressants obtenus avec le plomb peuvent servir de point de départ à une étude plus complète ; celle-ci devra comprendre non seulement un nombre d'échantillons plus élevés, mais aussi plusieurs récoltes sur des périodes différentes de l'année, en tenant compte des facteurs : proximité de la route et situation urbaine. L'étude devra également être complétée par le dosage du zinc et du cuivre.

Enfin en attendant une confirmation statistiquement significative, de la présence de plomb à des teneurs plus élevées dans des feuilles exposées au trafic routier, il paraît raisonnable en vue des résultats obtenus, d'éviter l'utilisation des feuilles de frêne récoltées à côté des routes, afin de réduire l'exposition à ce métal toxique, déjà trop présent dans l'alimentation et l'industrie.

Bibliographie

- [1] Mahomoodally MF. Traditional medicines in Africa an appraisal of ten potent African medicinal plants. Hindawi Publishing Corporation Evidence-Based Complementary and Alternative Medicine. 2013 Oct 10 ; ID 617459 : 1-14.
- [2] Chouaki S, Bessedik F, Chebouti A, Maamri F, Oumata S, Kheldoun S. Deuxième rapport national sur l'état des ressources phylogénétiques. Alger : INRAA ; 2006.
- [3] Fournier P. Plantes Médicinales Tome II. Luxembourg : F Paillart ; 1999.
- [4] Branchu P, Badin AL, Bechet B, Eisenlohr L, Le Priol T, Marseille F, Trielli E. Pollution d'origine routière et environnement de proximité [En ligne]. 2013 [consulté le 25 mai 2016]. Disponible sur : <https://vertigo.revues.org/12775>.
- [5] Gavaland A. le frêne histoire et usages traditionnels. Agroforesteries. 2008 Juil ; (01):29-33
- [6] Häne K, Kaennel DM. Le frêne arbre aux mille vertus. La Forêt. 2006 ; 59 (9) : 20-21.
- [7] Mdawar O. Les accrues de frêne à l'interface environnement sylviculture dans les Pyrénées Centrales distribution spatiale et croissance [Thèse]. Toulouse : Institut National Polytechnique ; 2009.
- [8] Heymonet C. Les plantes à visée anti-inflammatoire utilisées en phytothérapie [Thèse]. Nancy : Université de Lorraine ; 2013.
- [9] Auguste C. Les Frênes comme plantes fourragères dans l'Afrique du Nord. Revue de botanique appliquée et d'agriculture coloniale. 1927 Juil ; 7 (71) : 467-471.
- [10] Cosson E. Le règne végétal en Algérie. Paris : QUANTIN A ; 1879.
- [11] Legrand V. Les richesses forestières de l'Algérie. Paris : Paul Dupont ; 1854.
- [12] Direction générale des forêts. Indicateurs forestiers. 2007 [mis à jour 2013 ; consulté le 15 Avril 2016]. Disponible sur : <http://www.dgf.gov.dz/index.php?rubrique=statistiques§ion=indicateurs>
- [13] Jarni K, Westergren M, Kraigher H, Brus R. Morphological variability of *Fraxinus angustifolia* Vahl in the north-western Balkans. Acta Soc Bot Pol. 2011 Aout 10 ; 80 (3):245-252.
- [14] FRAXIGEN. Ash species in Europe biological characteristics and practical guidelines for sustainable use. Oxford : Oxford Forestry Institute University of Oxford ; 2005.
- [15] Csupor D, Tóth N, Borcsa BL. Assessment report on *Fraxinus excelsior* or *Fraxinus angustifolia*. London : European Medicinal Agency ; 2011.
- [16] Quezel P, Santa S. Nouvelle Flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales Tome II. Paris : Centre national de la recherche scientifique ; 1963.
- [17] Ph. eur., 6e éd, 2008.
- [18] Le réseau de la botanique francophone. *Fraxinus angustifolia* Vahl Index botanique écologique et chorologique de la flore de France [En ligne]. 2015 [consulté le 12/01/2016]. Disponible sur : <http://www.tela-botanica.org/bdtfx-nn-28210-description>
- [19] Robbe V, Gavaland A. Histoire et utilisation des arbres isolés exemple du frêne. Axebahav [En ligne]. 2011 [consulté le 10/01/2016]. Disponible sur : <http://www.youscribe.com/catalogue/tous/education/cours/histoire-et-utilisation-des-arbres-isoles-exemple-du-frene> 406793
- [20] Medjahed Z, Metz Boutigue Mh, Guerold B, Atmani D. Etude des extraits de *Fraxinus angustifolia* par des approches analytiques : CCM, HPLC, BIOTOGRAPHIE, évaluation des activités antimicrobiennes. 1^{er} Congrès international de la SAN ; 2012 Déc 05-06 ; Oran, Algérie. Nutr Santé 2012 (01) p 55.
- [21] Moulouai K, Remila S, Oukrif F, Mazari N, Atmani D. Activité Analgésique des feuilles et d'écorce de *Fraxinus Angustifolia*. 1^{er} Congrès international de la SAN ; 2012 Déc 05-06 ; Oran, Algérie. Nutr Santé 2012 (01) p 71.

-
- [22] Evaluation de l'activité antioxydante, antiinflammatoire et hypo-uricémiante des extraits d'une plante médicinale locale : *Fraxinus angustifolia*. Chaher S, Atmani D, Debbache N, Ayouni K, Berboucha M, Sebaihi S, Cherift N, Kadi R, Atmani D. 2^{ème} Congrès international de la SAN ; 2015 Oct 13-15 ; Alger, Algérie. *Nutr Santé* 2015 (04) p 105.
- [23] Atmani D, Chaher N, Berboucha M, Ayouni K, Lounis H, Boudaoud H, Debbache N, Atmani D. Antioxidant capacity and phenol content of selected Algerian medicinal plants. *Food Chemistry* 2009 ; (112) : 303–309.
- [24] ADEME. Impact des aménagements routiers sur la pollution atmosphérique Etat de l'art des études traitant de l'impact des aménagements routiers sur la pollution atmosphérique [En ligne]. 2011 [Consulté le 15 Janvier 2016]. Disponible sur : <https://ile-de-france.ademe.fr/sites/default/files/files/DI/Air/impact-amenagements-routiers-pollution-atmospherique.pdf>
- [25] David JN, Gordon MH. *Air Quality Effects of Urban Trees and Parks*. Virginia : National Recreation and Park Association ; 2010.
- [26] Snejana BD. Comparative studies of the leaf morphology and structure of white ash *Fraxinus Americana* L and London plane tree *Platanus acerifolia* Willd growing in polluted area. *Dendrobiology*. 2004 (52) : 3-8.
- [27] Carsignol J, Calovi L. La pollution des sols et des végétaux à proximité des routes Les éléments traces métalliques [En ligne]. 2004 [consulté le 16 Mars 2016]. Disponible sur : <http://dtrf.setra.fr/pdf/pj/Dtrf/0003/Dtrf-0003737/DT3737.pdf>
- [28] Deletraz G. *Géographie des risques environnementaux liés aux transports routiers en montagne* [Thèse]. Pau : Université de Pau et des Pays de l'Adour ; 2002.
- [29] Nduwayezu I. Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements [mémoire]. Montréal : Université du Québec À Montréal ; 2010.
- [30] Plante R, Benedetti JL, Carrier G, Deshaies P, Gaudreault P, Kosatsky T. Définition nosologique d'une maladie à déclaration obligatoire ou d'une intoxication et d'une exposition significative le plomb. Québec : Institut national de santé publique du Québec ; 2003.
- [31] Cecchi M. Devenir du plomb dans le système sol-plante [Thèse]. Toulouse : institut national polytechnique ; 2008.
- [32] Breuser H. *Atlas de la chimie*. Munich : La Pochothèque ; 2000.
- [33] Bairoch P, Etemad B. *Structure par produits des exportations du tiers monde 1830-1937*. Genève : Librairie Droz ; 1985.
- [34] Benmansour M. Séparation et pré concentration du Pb(II) et du Cu(II) par la technique de membrane liquide émulsionnée [Mémoire]. Tlemcen : Université Aboubekr Belkaid ; 2012.
- [35] Nadeau FR. Évaluation des risques toxicologiques et écotoxicologiques d'un terrain contaminé par des métaux [Essai]. Sherbrooke : centre universitaire de formation en environnement ; 2012.
- [36] Amiard JC. *Les risques chimiques environnementaux*. Paris : TEC & DOC ; 2011.
- [37] Nduwayezu I. Adsorption et désorption du plomb dans un sol sablonneux traité par divers amendements [Thèse]. Québec : Université du Québec ; 2010.
- [38] Ministère de la Santé et des Solidarités. *L'intoxication par le plomb de l'enfant et de la femme enceinte*. Nancy : BIALEC ; 2006.
- [39] Sardi K. Contrôle de la qualité de l'eau de la station d'hémodialyse de l'EHU 1^{er} Novembre [mémoire]. Oran : Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf ; 2014.
- [40] Garnier R. Centre antipoison de Paris. Effets du plomb sur la santé des faibles aux fortes doses. Conférence nationale : Le plomb et le saturnisme ; 2015 Jan 29 ; Paris, France. Paris : Ministère de la santé ; 2015.
- [41] Stellman JM. *Encyclopédie de sécurité et de santé au travail volume II*. 4^e éd. Genève : Bureau international du travail ; 2000.
- [42] Pletscher C, Liechti B. *Plomb et risques professionnels* 6^e éd. Lausanne : suvaPro ; 2007.
-

-
- [43] Ghali S, Étude de la carbonisation d'un précurseur végétal les noyaux d'olives, utilisation dans le traitement des eaux [Mémoire]. Skikda : université du 20 août 1955 ; 2008.
- [44] Sammut M. Spéciation du cadmium du plomb et du zinc dans les poussières d'émissions atmosphériques d'origine sidérurgique [Thèse]. Marseille : Université Paul Cézanne AIX-MARSEILLE III ; 2007.
- [45] Bendada K, Boulakradeche MW. Optimisation des conditions de dosage par spectroscopie d'absorption atomique (SAAF et SAAET) Application à la détermination de la pollution et de la bioaccumulation des métaux lourds [mémoire]. Alger : université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (U.S.T.H.B) ; 2011.
- [46] Verge GG. Evaluation et gestion du risque lie à l'ingestion de produits de la mer contaminés par le cadmium [Thèse]. Toulouse : Université Paul Sabatier ; 2006.
- [47] Achard JM. Etudes biochimiques et génétiques de la réponse adaptative de mollusques face aux contaminations métalliques et au stress oxydant [Thèse]. Bordeaux : Université Bordeaux 1 ; 2005.
- [48] Belabed S. Toxicité aigüe du cadmium à l'égard de *Donax trunculus* en condition de laboratoire paramètres de létalité pharmacocinétique et mesure de biomarqueurs durant l'exposition et la restauration [Thèse]. Annaba : University Badji Mokhtar ; 2013.
- [49] Matijasevic G, Brandt L. Conductivite materials wires and cables. In *Electrical Engineering Vol II*. Oxford : Kit Po Wong ; 2009. p. 17-43.
- [50] Bauda P. Accumulation et toxicité du cadmium Chez les bactéries gram négatives rôle des enveloppes bactériennes [Thèse]. Metz : université Paul Verlaine ; 1986.
- [51] Chagra A. Effets du cadmium et des traitements combines Cd/Ca+ à l'échelle cellulaire et subcellulaire [Thèse]. Annaba : Université Badji Mokhtar ; 2010.
- [52] Zorrig W. Recherche et caractérisation de déterminants contrôlant l'accumulation de cadmium chez la laitue *Lactuca sativa* [Thèse]. Tunis : Université Tunis El Manar ; 2011.
- [53] Nnorom IC, Osibanjo O, Oji-Nnorom CG. Cadmium determination in cigarettes available. *Nigeria Afr J Biotechnol*. 2005 Oct ; 4 (10) : 1128-1132.
- [54] Andujar P, Bensefa CL, Descatha A. Acute and chronic cadmium poisoning. *Rev Med Interne*. 2010 ; 31 (2) 107-15.
- [55] Rousselet E. Réponses cellulaires vis-à-vis de l'exposition au cadmium chez les animaux [Thèse]. Grenoble : Université Joseph-Fourier - Grenoble I ; 2007.
- [56] El Idrissi L. Cytotoxicité du cadmium du plomb et du mercure et caractérisation du transport membranaire de cadmium dans les cellules alvéolaires (A549) et bronchiolaires (H441) [mémoire]. Montréal : Université du Québec À Montréal ; 2009.
- [57] Layachi N. l'effet combiné des vitamines C et E sur la toxicité du cadmium chez les rats WISTAR [Thèse]. Annaba : Université Badji Mokhtar ; 2013.
- [58] Lachambre M, Fisson C. La contamination chimique quel risque en estuaire de seine fiche substance zinc. Paris : GIP SEINE-AVAL ; 2007.
- [59] Ahmed S. Extraction de zinc dans les résidus solides de la lixiviation par Procédé Jarosite en utilisant les sels alcalins [mémoire]. Tlemcen : Université Aboubekr Belkaid ; 2011.
- [60] Larakeb M. Elimination du zinc par adsorption et par coagulation-floculation [Thèse]. Biskra : Université Mohamed Khider ; 2015.
- [61] Dupeux M. Aide-mémoire science des matériaux. Paris : DUNOD ; 2005.
- [62] Pichard A. Zinc et ses dérivés. Paris : INERIS ; 2005.
- [63] Lessard I. Détermination de la toxicité à long-terme du zinc sur la diversité fonctionnelle enzymatique de sols contaminés collectés sur le terrain [Thèse]. Montréal : Université de Montréal ; 2013.
- [64] Nriagu J. Zinc Toxicity in Humans. Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences from *Encyclopedia of Environmental Health*. 2011; 801-807.
-

-
- [65] Clémence BES. Phytoremédiation des sols d'un site de traitement du bois contaminés par le cuivre [Thèse]. Bordeaux : Université de Bordeaux 1 ; 2008.
- [66] Larry PG, Hansford TS, Arthur AC. Element Concentrations Toxic to Plants Animals and Man. Washington : United states government printing office ; 1979.
- [67] Borelli JS. Essai sur le cuivre [Essai]. Turin : Académie de Turin ; 1813.
- [68] Audisio S, Béranger G. Anticorrosion et durabilité dans le bâtiment le génie civil et les ouvrages industriels. Lyon : METIS Lyon Tech ; 2010.
- [69] Auzias D, Labourdette JP. Le petit futé chypre 2011-2012. 10^e éd. Paris : Dominique Auzias et associés ; 2011.
- [70] Le centre d'information du cuivre. Le cuivre dans la construction santé et environnement. Paris : Hopscotch ; 2004.
- [71] Navel A. Distribution spéciation impact et transfert du cuivre dans un sol sous vigne rôle de la structuration spatiale et du statut organique [Thèse]. Grenoble : Université de Grenoble ; 2011.
- [72] Belbachir K. Extraction du Bi(III) et du Cu(II) par la résine XAD-1180 imprégné par le D2EHPA Optimisation du procédé [mémoire]. Tlemcen : Université Aboubekr Belkaid ; 2011.
- [73] Lenoir T. Mécanismes de rétention du cuivre dans les sols Évaluation statistique des approches macroscopiques et spectroscopiques [Thèse]. Grenoble : Université de Grenoble ; 2011.
- [74] Angenault J. Chimie des groupes principaux. Munich : Veibert ; 2007.
- [75] Hoefer F. Éléments de chimie minérale. Paris : Dezobry et Magdeleine éditeurs ; 1841.
- [76] Vinot I. Impact des rejets de cuivre et zinc en milieu aquatique circulation spéciation, biodisponibilité bioaccumulation transfert de toxicité [Thèse]. Metz : université Paul Verlaine ; 2004.
- [77] Brignon JM, Gouzy A. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France cuivre composés et alliages [En ligne]. 2014 [mis à jour 2015 ; consulté le 05 mars 2016]. Disponible sur : <http://rsde.ineris.fr/>.
- [78] Marliere F, Bocquet N, Rouez M. Métaux-Mercure. Oise : INERIS ; 2002.
- [79] Scientific committee on food. Opinion of the scientific committee on food on the tolerable upper intake level of copper. Bruxelles : European commission health & consumer protection directorate-general ; 2003.
- [80] Ashish B, Neeti K, Himanshu K. Copper Toxicity A Comprehensive Study. Res J Recent Sci. 2013 ; (2) 58-67.
- [81] Institut national de santé publique du Québec. Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine Cuivre. [En ligne]. 2013 [mis à jour 2013 consulté le 24 Mars 2016]. Disponible sur : <https://www.inspq.qc.ca/eau-potable/cuivre>
- [82] Lansdown A. The carcinogenicity of metals. Cambridge : RSC Publishing ; 2014.
- [83] Office National des Statistiques. Situation annuelle du parc national automobile [En ligne]. 2016 [consulté le 12 Mai 2016]. Disponible sur : <http://www.ons.dz/-Parc-Automobile-.html>.
- [84] Association de surveillance de qualité de l'air. Les émissions en quelques chiffres [En ligne]. 2012 [consulté le 13 Mai 2016]. Disponible sur : <http://www.airparif.asso.fr/etat-air/air-et-climat-quelques-chiffres>.
- [85] Guellil F. Wilaya de Tizi Ouzou La RN 12 toujours en chantier [En ligne]. 2014 [consulté le 15 Mai 2016]. Disponible sur : <http://www.djazairress.com/fr/elwatan/459974>
- [86] Belhadj H, Benchaben H, Ayad N, Ayache A. Quantification de l'émission de plomb Dans le milieu urbain de sidi Bel'Abbes. European Scientific Journal. 2015 Feb ; 11(6) : 82-94.
- [87] Food and Agriculture Organization of the United Nations. Etat des Ressources Génétiques Forestières mondiales rapport nationale Algérie [En ligne]. 2012 [Consulté le 20 Mars 2016]. Disponible sur : <http://www.fao.org/3/a-i3825e/i3825e0.pdf>
-

-
- [88]1997. حلّمي ع.ق. النباتات الطبية. الجزائر: وزارة الفلاحة والصيد البحري
- [89] Letourneux M. Catalogue des arbres arbustes arbrisseaux plantes ligneuses ou sous ligneuses de l'Algérie et de la Tunisie. Alger : Imprimeur du gouvernement général.
- [90] Pharmacopée française. Fraxinus excelsior pour préparations homéopathiques [En ligne]. 2004 [consulté le 17 Mars 2016]. Disponible sur : <https://www.pharmacie-homeopathie.com/files/boutique/produits/doc/186576-2-fraxinus-excelsior-pph-frene-eleve-pph.pdf>
- [91] Prat R, Rubinstein JP. Arbres et arbustes une encyclopédie en images [En ligne]. 2016 [consulté 17 Mars 2016]. Disponible sur : <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/arbres/frene.htm>
- [92] Les botaniques du Val Douve. Fraxinus xanthoxyloides [En ligne]. 2016 [Consulté le 10 Décembre 2015]. Disponible sur : <http://www.les-botaniques-du-val-douve.com/3878-1-val-douve-c-fraxinus-xanthoxyloides-vegetaux-exterieur-vegetaux-exterieur.html>
- [93] Bachiri L, Daoudi A, Labazi N, Ibibijen J, Nassiri L. Étude floristique du val d'Ifrane : Bassin versant du Oued Tizguit. J Anim Plant Sci. 2015 Aout 31; 26 (1) 3977-4006.
- [94] Desboeufs K. Chimie analytique appliquée à l'environnement [en ligne]. Paris : Université Paris Diderot, LISA ; 2016 [consulté le 05 juin 2016] disponible sur : http://www.lisa.univ-paris12.fr/~desboeufs/cours_chimie_ana_A.pdf
- [95] Chan CH, Yusoff R, Ngoh GC, Wai F, Kung L. Microwave assisted extractions of active ingredients from plants. Journal of Chromatography A, 2011 Jul 23 ; 1218, 6213– 6225
- [96] Chouli B. Caractérisation d'une procédure de détermination des oligoéléments Cu, Zn dans quelques plantes médicinales par spectrophotométrie UV visible [Mémoire]. Tlemcen : Université Abou Bekr Belkaid ; 2010.
- [97] Burgot G, Burgot JL. Méthodes instrumentales d'analyse chimique et applications. 3^{ème} éd. Paris : TEC et DOC Editions ; 2011.
- [98] Hoenig M, Kersabiec AM. Atomisation électrothermique en spectrométrie d'absorption atomique. Paris : Masson ; 1989.
- [99] Jacob V. Spectroscopie d'absorption atomique salle de TP de génie analytique [en ligne]. Grenoble : IUT de chimie de Grenoble ; 2010 [consulté le 13 juin 2016] disponible sur : <http://docplayer.fr/6221005-Spectroscopie-d-absorption-atomique.html>

Résumé

La possible contamination des feuilles de frêne oxyphylle (traditionnellement utilisé en tisane) par des éléments traces métalliques, provenant du trafic routier, constitue l'objet de ce travail. Le dosage de ces éléments traces a été réalisé sur des feuilles de frêne qui ont été récoltées sur cinq sites différents, trois sites exposés à la pollution routière et deux sites non exposés ; ces derniers ont servi de point de comparaison. Les feuilles récoltées ont été séchées convenablement, ensuite elles ont été utilisées pour la préparation, par broyage, des mixtures herbales. Le dosage des éléments plomb et cadmium sur les mixtures herbales a été réalisé par spectrométrie d'absorption atomique à four en graphite et ce, après une minéralisation par voie humide au micro-ondes.

Même si les taux de plomb et de cadmium obtenus sont dans les normes pour tous les échantillons ($<10\text{ppm}$ pour Pb et $<0.3\text{ppm}$ pour Cd), les résultats indiquent que la moyenne de la teneur en plomb dans les feuilles exposées, qui est de 1.322ppm , est 5 fois plus élevée que la moyenne obtenue dans les feuilles non exposées, ce qui laisse suggérer que l'utilisation de ces dernières serait plus sûre pour une consommation régulière, notamment sous forme de tisanes. Enfin les résultats négatifs obtenus avec le cadmium, peuvent indiquer que les échantillons récoltés ne contiennent pas de cadmium, comme il est possible qu'il soit présent à des teneurs trop faibles pour être détecté par la méthode de dosage utilisée.

Mots clés : Frêne, éléments traces métalliques, dosage, spectrométrie d'absorption atomique.

Abstract

The subject of this work is the possible contamination of oxyphylle ash leaves (traditionally used in herbal tea) with trace metals from road traffic.

The determination of these trace elements was performed on ash leaves that were collected on five sites, three sites exposed to traffic pollution and two non-exposed sites; the latter were used for comparison.

Harvested leaves were dried properly, then were used for the preparation, by grinding, of herbal mixtures. The dosage of lead and cadmium elements on herbal mixtures was performed by graphite furnace atomic absorption spectroscopy, after wet mineralization by microwave.

Although lead levels and cadmium obtained are in the standards for all samples ($<10\text{ppm}$ for Pb and $<0.3\text{ppm}$ Cd), the results indicate that the average lead content in the exposed leaves, which is 1.322ppm is 5 times higher than the average obtained in the unexposed leaves, which suggests that the use of the latter would be safer for regular use, including in the form of herbal tea.

Finally, the negative results obtained with cadmium, may indicate that the collected samples do not contain cadmium, as it is possible that it will be present at levels too low to be detected by the assay method used.

Key Words: Ash, trace metals, assay, atomic absorption spectroscopy.