

LISTE DES SIGLES ET ABBREVIATIONS

- DJA :** Dose Journalière Admissible.
- EPA :** United States Environmental Protection Agency
Désigne l'« Agence américaine de Protection de l'Environnement ».
- FAO :** "Food and Agriculture Organization of the United Nations". Désigne l'Organisation des Nations Unies pour l'Alimentation et l'Agriculture.
- JECFA :** "Joint FAO/WHO Expert Committee on Food Additives".
Désigne le Comité International mixte FAO/OMS d'experts sur les Additifs Alimentaires.
- NOS :** Nitric Oxide Synthase.
Désigne « Oxyde Nitrique Synthase » ou Monoxyde d'Azote Synthase.
- UCAD :** Université Cheikh Anta Diop.
- WHO/OMS :** World Health Organization.
Désigne l'Organisation Mondiale de la Santé.

LISTE DES FIGURES

Figure 1: Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique	6
Figure 2: Schéma d'une cellule électrochimique [42]	11
Figure 3: Pente caractéristique d'une électrode	17
Figure 4: Des variétés de pastèques vendues dans le commerce au Sénégal	25
Figure 5: Schéma du cycle de l'urée [16]	29
Figure 6: Illustration des mécanismes liés à l'effet myorelaxant	33
Figure 7: Photographie de pastèques vendues dans le commerce au Sénégal	43
Figure 8: Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions nitrates	53
Figure 9: Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions fluorures	55
Figure 10: Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions chlorures	57
Figure 11: Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions sodium	59
Figure 12: Concentrations des ions nitrates dans chaque échantillon de pastèque	60
Figure 13: Concentrations des ions fluorures dans chaque échantillon de pastèque	63
Figure 14: Concentrations des ions chlorures dans chaque échantillon de pastèque	65
Figure 15: Concentrations des ions sodium dans chaque échantillon de pastèque	66
Figure 16: Récapitulatif des concentrations des quatre (4) ions contenus dans les trois (3) échantillons de pastèque	68

LISTE DES ANNEXES

Annexe 1: Représentation de la L-Citrulline	84
Annexe 2: Photographie d'une fluorose dentaire au Sénégal	84
Annexe 3: Radiographie de l'avant-bras chez un patient atteint de fluorose squelettique montrant une augmentation de la densité osseuse et des calcifications entre le radius et le cubitus	85
Annexe 4: Enquêté atteint de la fluorose osseuse présentant une raideur du rachis cervico-dorso-lombaire	85
Annexe 5: Photographie de portions de pastèques	86
Annexe 6: Photographie du jus de pastèque	86
Annexe 7: Photographie du photomètre de flamme	87
Annexe 8: Photographie des électrodes	87

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I: Présentation de la fiche de composition de la pastèque.....	26
Tableau II: Relations entre les concentrations ou doses des fluorures et les effets biologiques	39
Tableau III: Potentiels (en mV) obtenus à partir des solutions-étalons	52
Tableau IV: Concentrations (en g/L) en nitrates des solutions-étalons	53
Tableau V: Potentiels (en mV) obtenus à partir des échantillons	53
Tableau VI: Concentrations (en g/L) en nitrates des échantillons	54
Tableau VII: Potentiels (en mV) obtenus à partir des solutions étalons	54
Tableau VIII: Concentrations (en g/L) d'ions fluorures dans les solutions étalons.....	54
Tableau IX: Potentiels (en mV) obtenus à partir des échantillons.....	55
Tableau X: Concentrations (en g/L) en ions fluorures des échantillons	56
Tableau XI: Potentiels (en mV) obtenus à partir des solutions étalons	56
Tableau XII: Concentrations (en g/L) en ions chlorures des solutions étalons .	56
Tableau XIII: Potentiels (en mV) obtenus à partir des échantillons	57
Tableau XIV: Concentrations (en g/L) en ions chlorures des échantillons	57
Tableau XV: Intensités de courant (en mA) obtenues à partir des solutions étalons.....	58
Tableau XVI: Concentrations (en g/L) en sodium des solutions-étalons	58
Tableau XVII: Intensités de courant (en mA) obtenues à partir des échantillons	59
Tableau XVIII: Concentrations (en g/L) en ions sodium des échantillons.....	59
Tableau XIX : Apport quotidien suffisant et maximal tolérable de sodium [49]	67

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
PREMIERE PARTIE: GENERALITES	4
CHAPITRE I : QUELQUES NOTIONS D'ELECTROCHIMIE	5
I. GENERALITES SUR L'OXYDOREDUCTION.....	5
I.1. Définition	5
I.2. Couple oxydoréducteur ou redox	6
II. SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES A L'EQUILIBRE. CONCEPT DE POTENTIEL D'ELECTRODE.....	7
II.1. Relation thermodynamique caractéristique de l'équilibre électrochimique	7
II.2. Potentiels d'électrode - Formule de Nernst.....	10
II.2.1. Potentiels d'électrode absolu et relatif	10
II.2.2. Electrodes de référence	11
II.2.3. Formule de Nernst	12
III. TRANSFERT ET TRANSPORT DE MATIERE	13
CHAPITRE II : LES ELECTRODES SPECIFIQUES	15
I. PRINCIPES DE CONSTRUCTION	15
II. MEMBRANE SENSIBLE	16
III. PENTE D'UNE ELECTRODE	16
IV. CLASSIFICATION DES ELECTRODES IONIQUES SPECIFIQUES..	18
V. CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES SPECIFIQUES	18
V.1. Spécificité.....	18
V.2. Sensibilité	18
V.3. Grande dynamique de concentration	19
VI. FACTEURS INFLUENÇANT UNE MESURE PAR ELECTRODE SPECIFIQUE	19
VI.1. La force ionique	19
VI.2. La nature des autres ions.....	19
VI.3. Le pH de la solution.....	20
VI.4. La température du milieu	20
VI.5. La présence d'agent complexant.....	20
CHAPITRE III : PHOTOMETRIE DE FLAMME	21

I. PRINCIPE.....	21
II. APPAREILLAGE	21
III. TECHNIQUE ANALYTIQUE.....	22
IV. APPLICATION ANALYTIQUE	23
CHAPITRE IV : LA PASTÈQUE.....	24
I. GENERALITES	24
I.1. Botanique.....	24
I.2. Composition de la pastèque.....	25
II. PASTÈQUE ET SANTE.....	28
III. ROLES DES ANTIOXYDANTS DANS L'ALIMENTATION:.....	30
IV. PASTÈQUE ET CANCER.....	31
V. PASTÈQUE ET AMÉLIORATION DE L'ERECTION	31
V.1. Monoxyde d'azote:.....	32
V.1.1. Métabolisme	32
V.1.2. Action sur la physiologie de l'érection.....	33
CHAPITRE V : EFFETS DE LA CONSOMMATION DU SODIUM, DES CHLORURES, DES FLUORURES ET DES NITRATES SUR L'ORGANISME.....	35
I. LE SODIUM.....	35
II. LES CHLORURES	36
III. LES FLUORURES	37
IV. LES NITRATES	39
DEUXIEME PARTIE: TRAVAIL EXPERIMENTAL	41
I. MATERIEL ET METHODE.....	42
I.1. Objectifs de l'étude.....	42
I.2. Cadre de l'étude.....	42
I.3. Méthodologie.....	43
I.3.1. Echantillonnage	43
I.3.2. Matériel.....	44
I.3.3. Réactifs	44
I.4. Méthodes de dosage.....	45
I.4.1. Dosage par méthodes électrochimiques	45
I.4.1.1. Préparation de l'échantillon.....	46

I.4.1.2. Préparation des différentes solutions	46
I.4.1.3. Dosage des ions nitrates	46
a) Préparation des solutions étalons	46
b) Préparation de la solution de référence.....	47
c) Préparation de la solution TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)	47
I.4.1.4. Dosage des ions chlorures.....	48
a) Préparation des solutions étalons	48
b) Préparation de la solution de référence.....	48
c) Préparation de la solution TISAB	48
I.4.1.5. Dosage des ions fluorures	49
a) Préparation des solutions étalons	49
b) Préparation de la solution de référence.....	49
c) Préparation de la solution TISAB	49
I.4.1.6. Protocole commun de dosage des ions nitrates, chlorures et fluorures.....	50
I.4.2. Dosage du sodium par photométrie de flamme	50
I.4.2.1. Préparation des solutions étalons	50
I.4.2.2. Mode opératoire	51
II. RESULTATS	52
II.1. Résultats des dosages par électrodes spécifiques.....	52
II.1.1. Dosage des nitrates	52
II.1.2. Dosage des ions Fluorures.....	54
II.1.3. Dosage des ions chlorures	56
II.2. Résultats du dosage du sodium par photométrie de flamme.....	58
III. DISCUSSIONS	60
CONCLUSION.....	70
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	73
WEBOGRAPHIE.....	80
ANNEXES.....	83

INTRODUCTION

La qualité de l'alimentation est un élément fondamental pour une bonne santé. Le sodium, les nitrates, les fluorures, et les chlorures sont des éléments retrouvés dans les aliments que nous consommons quotidiennement. Ces ions sont retrouvés dans l'eau de boisson et aussi dans les fruits et légumes.

La forte consommation de la pastèque par la population sénégalaise a suscité des interrogations sur la qualité de ce fruit, et son incidence sur la santé. Nous utiliserons dans cette étude, les méthodes électrochimiques d'analyses, utilisant les électrodes spécifiques et la photométrie de flamme, pour le dosage de ces ions dans la pastèque.

L'utilisation d'électrodes spécifiques pour le dosage des ions en solution constitue un protocole d'analyse simple, pratique, relativement peu coûteux [30] et fiable. Les électrodes spécifiques sont des instruments faciles à manipuler, mais nécessitent beaucoup de précautions de la part du manipulateur du fait de la fragilité de l'appareillage et d'une trop grande sensibilité à certaines variations. Elles ont une sensibilité comprise entre 10^{-1} et 10^{-5} . Elles ont de nombreux avantages tels que la sélectivité. Elles sont peu encombrantes. Leur couplage est facile avec l'outil informatique. Le temps de mesure est bref ce qui permet de hautes cadences. Elles sont utilisées en routine au laboratoire, et leur entretien est aisé [11].

La photométrie de flamme est une méthode d'analyse basée sur l'absorption du spectre lumineux par les substances. C'est une méthode de dosage pratique, peu coûteuse. Elle repose sur un appareillage simple, ne nécessite que peu ou pas de réactifs. Cependant, la photométrie présente certains inconvénients comme la manipulation de gaz (qui impose des contraintes légales). Elle est peu automatisable. Elle est sensible aux interférences qui sont de deux (2) ordres : physiques et chimiques. Les interférences physiques sont dues aux fluctuations des conditions opératoires (débit du comburant,

température de la flamme). Les interférences chimiques sont liées aux interactions dues aux anions et à l'ionisation des autres ions de la solution.

Le fluor, le sodium, les nitrates et les chlorures sont des éléments indispensables pour la santé. Ils jouent un rôle dans la régulation du pH sanguin, dans la protection contre la carie dentaire, dans la conservation des aliments..., mais lorsqu'ils sont consommés en excès, ils ont des conséquences néfastes sur la santé. Ils peuvent entraîner des maladies cardiovasculaires, la fluorose osseuse, la méthémoglobinémie, ...

L'objet de notre étude est d'effectuer un contrôle de qualité de la pastèque dans le but de rechercher l'incidence de sa consommation sur la santé. Pour cela, nous avons recherché et dosé dans la pastèque, les ions nitrates, chlorures et fluorures par des électrodes spécifiques, et les ions sodium par la photométrie de flamme.

Ce travail se présentera en deux parties :

- D'abord, nous aborderons en première partie des généralités avec quelques notions d'électrochimie, les méthodes de dosage par électrodes spécifiques et par photométrie de flamme, des généralités sur la pastèque et ce qu'elle apporte de plus pour la santé.
- Ensuite, dans la deuxième partie, nous exposerons les méthodes utilisées et les résultats que nous avons obtenus après manipulation.

Enfin, nous finirons par apprécier les résultats et faire des recommandations aux consommateurs.

PREMIERE PARTIE: GENERALITES

CHAPITRE I : QUELQUES NOTIONS D'ELECTROCHIMIE

L'électrochimie est définie comme une discipline scientifique qui s'intéresse aux relations entre la chimie et l'électricité. Elle décrit les phénomènes chimiques couplés à des échanges réciproques d'énergie électrique. L'électrochimie comprend toutes les technologies et les techniques issues des travaux scientifiques telles que l'électrolyse, la corrosion, les piles, les batteries et l'électrodéposition.

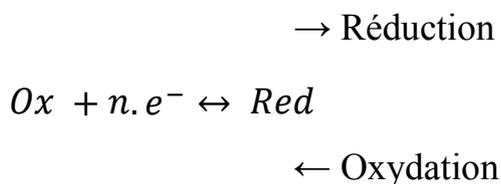
De plus, l'électrochimie s'intéresse à des systèmes hétérogènes comportant aux deux extrémités des matériaux conducteurs électroniques (métal, carbone...) et, entre ces deux conducteurs, au moins un matériau conducteur ionique (électrolyte liquide ou gélifié, sel fondu...) [36].

I. GENERALITES SUR L'OXYDOREDUCTION

I.1. Définition

Dans tous les processus électrochimiques, on relève plusieurs types de phénomènes associés à un transfert de charge électrique aux interfaces formées par la mise en contact d'électrodes (conduction électronique) et d'un électrolyte (conduction ionique). Lors de ce transfert de charge, on assiste à une transformation chimique : c'est l'oxydoréduction. Elle correspond à un échange d'électrons entre deux composés [33].

Ces réactions d'oxydation et de réduction obéissent au schéma réactionnel suivant:



L'oxydation correspond à la perte totale ou partielle des électrons par l'un des composés tandis que la réduction correspond à l'acquisition de ces électrons par l'autre composé.

La figure 1 illustre la réaction d'oxydoréduction de même que le transport du courant dans une chaîne électrochimique [33].

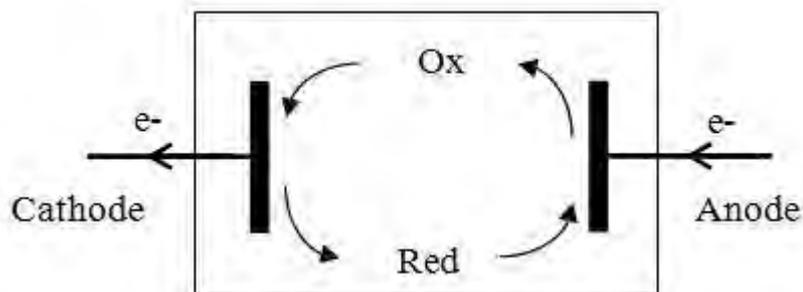
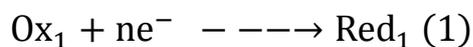


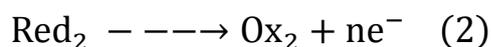
Figure 1: Réaction d'oxydoréduction et transport du courant dans une chaîne électrochimique

I.2. Couple oxydoréducteur ou redox

Les deux notions précédentes montrent qu'une oxydation s'accompagne toujours d'une réduction. Ceci permet de définir le couple redox d'une réaction électrochimique par les deux formes oxydées Ox_1 et réduite Red_1 d'un même corps, suivant l'une des deux écritures suivantes :



Exemple : $\frac{1}{2}Cl_2 + e^- \text{ ---> } Cl^-$ le couple redox est : Cl^-/Cl_2



Exemple : $Na \text{ ---> } Na^+ + e^-$ le couple redox est : Na/Na^+

Le pouvoir oxydant ou réducteur est un paramètre important en électrochimie. Il permet d'expliquer les interférences ioniques au niveau des électrodes de mesure. La présence de tous les constituants du système rend possible, le transfert de charge dans les deux sens à l'interface électrochimique. L'état d'équilibre correspond à la compensation exacte du transfert dans un sens

par le transfert dans le sens opposé, de sorte que le transfert de charge net est nul [11 ; 34].

La réaction redox peut se prévoir en fonction des formes chimiques présentes et de leur pouvoir oxydant.

Exemple : la réduction de SO_4^{2-} peut se faire de deux manières :

- En présence d'un réducteur faible, la forme réduite SO_4^{2-} sera SO_2 (anhydride sulfureux) et le couple sera $\text{SO}_4^{2-}/\text{SO}_2$;
- En présence d'un réducteur de plus en plus fort, on a les formes réduites successives : S, S^{2-} , et les couples redox seront $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}$ et $\text{SO}_4^{2-}/\text{S}^{2-}$ [10].

« Ox » est la forme qui possède la charge positive la plus élevée ou la charge négative la plus faible. Mais, plus souvent, l'oxydation ou la réduction se traduit par une modification, sur le plan chimique, plus importante qu'une simple variation de charge. Ainsi, la formulation générale de ces systèmes peut s'écrire :



II. SYSTEMES ELECTROCHIMIQUES A L'EQUILIBRE. CONCEPT DE POTENTIEL D'ELECTRODE

II.1. Relation thermodynamique caractéristique de l'équilibre électrochimique

De façon générale, on peut représenter tout équilibre électrochimique par la relation :

$$\sum (v_i A_i) + ne^- \Leftrightarrow 0 \quad (1)$$

Les constituants consommés par réduction (dont la forme Ox du système) étant affectés de coefficients stœchiométriques v_i positifs, et les constituants produits par réduction (dont la forme Red du système) de coefficients v_i

négatifs. La condition thermodynamique de l'état d'équilibre, $dG_{T,P} = 0$, s'exprime, comme pour tout équilibre chimique, par une relation entre les enthalpies libres molaires partielles des constituants (y compris celle de e^- de l'électrode). Pour les espèces chargées électriquement, ces grandeurs sont désignées par le terme de potentiel électrochimique [34].

Le potentiel électrochimique $\tilde{\mu}_i$ d'une espèce chargée, de nombre de charge z_i , au sein d'une phase α dont le potentiel électrique interne, dit potentiel de Galvani, est ϕ^α (par rapport au vide à l'infini, où $\phi = 0$ par convention), comprend un terme d'énergie potentielle électrique égal au travail effectué pour transférer une mole de cette espèce chargée du vide à l'infini au sein de la phase α , soit le produit $z_i F \phi^\alpha$ (le produit $z_i F$ est la charge électrique correspondant à 1 mole de l'espèce, la constante F , appelée constante de Faraday, désignant la charge électrique correspondant à 1 mole d'électron). La différence $\tilde{\mu}_i - z_i F \phi^\alpha$ représente par définition le potentiel chimique μ_i de l'espèce. Ainsi, le potentiel électrochimique peut se mettre sous la forme :

$$\tilde{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi^\alpha \quad (2)$$

L'expression de la relation d'équilibre qui correspond à un système électrochimique selon la formulation générale écrite au début du paragraphe étant la suivante :

$$\sum(v_i \tilde{\mu}_{A_i}) + n \tilde{\mu}_e^{El} = 0 \quad (3)$$

Le remplacement des différents termes $\tilde{\mu}$ par leur expression (2) conduit, en tenant compte du surplus de l'équilibrage des charges du système, $\sum(v_i z_i) = n$, à la relation thermodynamique caractéristique de l'équilibre des systèmes électrochimiques :

$$(\phi^{El} - \phi^{sol})_{eq} = \Delta\phi_{eq} = \frac{1}{nF} [\sum(v_i \mu_{A_i}) + n \mu_e^{El}] \quad (4)$$

(El désigne l'électrode et sol la solution électrolytique, plus généralement tout électrolyte) [34].

Pour un système $\text{Ox} + n\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Red}$ (Ox et Red en solution), on a ainsi:

$$\Delta\phi_{\text{eq}} = \frac{1}{nF} [\mu_{\text{Ox}}^{\text{sol}} - \mu_{\text{R}}^{\text{sol}} + n\mu_{\text{e}}^{\text{El}}] \quad (5)$$

Certains potentiels chimiques qui entrent dans les expressions ci-dessus peuvent correspondre à des constituants à l'état pur (par exemple M, dans le cas de l'électrode métallique électroactive). Ces potentiels chimiques sont alors fixes (à une température donnée) ; on les représentera par μ^* . $\mu_{\text{e}}^{\text{El}}$ ne dépend que de la nature chimique de l'électrode (et de T) et sa valeur est également fixe [34].

Pour les constituants en solution, le potentiel chimique peut être relié à la concentration [molarité, exprimée en nombre de moles par litre de solution ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, unité représentée par le symbole M), ou molalité, exprimée en nombre de moles par kg de solvant ($\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)] suivant les expressions :

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln \gamma_i c_i \quad (6)$$

où a_i représente l'activité du constituant considéré, dont la concentration est c_i , et γ_i un coefficient d'activité, tel qu'à dilution infinie on ait $a_i = c_i$ (soit $\gamma_i = 1$).

La relation (5) prend alors la forme (en remplaçant \ln par $2,3 \log$ et en désignant les concentrations de Ox et de Red respectivement par [Ox] et par [Red]) :

$$\Delta\phi_{\text{eq}} = \Delta\phi^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = \Delta\phi^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \log \frac{\gamma_{\text{Ox}}[\text{Ox}]}{\gamma_{\text{R}}[\text{Red}]}$$

dans laquelle:

$$\Delta\phi^{\circ} = \frac{1}{nF} [\mu_{\text{Ox}}^{\circ\text{sol}} - \mu_{\text{R}}^{\circ\text{sol}} + n\mu_{\text{e}}^{\text{El}}]$$

L'expression générale de la relation d'équilibre peut être formulée :

$$\Delta\phi_{\text{eq}} = \Delta\phi^{\circ} + \frac{2,3RT}{nF} \cdot \sum [v_i \log(\gamma_i [A_i])]$$

Les constituants A_i figurant dans le second terme du second membre étant uniquement les constituants en solution, dont les variations de concentration influent sur la valeur de la ddp de Galvani (la constante $\Delta\phi^0$ contient les potentiels chimiques standard de tous les constituants de l'équilibre, solubles ou non) [34].

II.2. Potentiels d'électrode - Formule de Nernst

II.2.1. Potentiels d'électrode absolu et relatif

La vérification expérimentale des relations théoriques précédentes établies par l'application des lois thermodynamiques, se heurte à l'impossibilité de mesurer, non seulement le potentiel électrique interne ϕ d'une phase, mais aussi la ddp électrique $\Delta\phi$ s'établissant entre deux phases contiguës. La mesure d'une ddp correspondant à des systèmes électrochimiques nécessite ainsi la mise en jeu de deux électrodes (chacune reliée à une borne de l'instrument de mesure, par l'intermédiaire d'un conducteur métallique, en cuivre par exemple), donc la mise en opposition de deux systèmes électrochimiques (chacun pouvant se trouver à l'état d'équilibre). On constitue de cette façon une chaîne potentiométrique représentée sur la figure 2 [34].

La ddp U (apportée par un seul système électrochimique) est désignée par le terme de potentiel d'électrode absolu (non mesurable). La ddp E (mesurable) est appelée potentiel d'électrode relatif, par rapport à l'électrode de référence adoptée (conventionnellement) pour réaliser la mesure (on désigne en effet couramment le système de référence par l'appellation d'électrode de référence) [34].

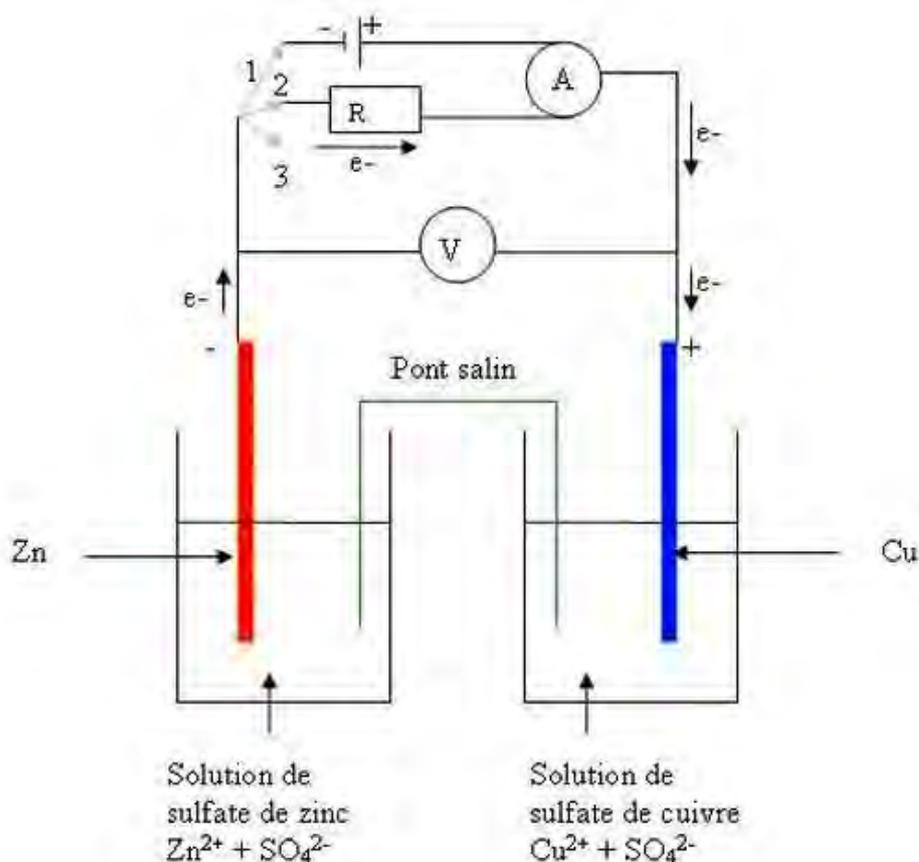


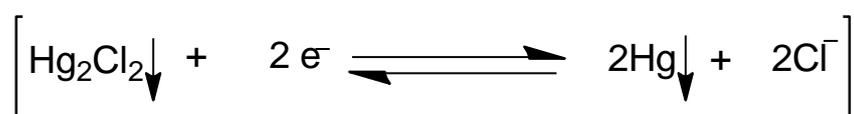
Figure 2: Schéma d'une cellule électrochimique [42]

II.2.2. Electrodes de référence

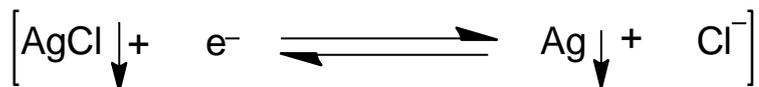
Pour les solutions aqueuses, l'électrode de référence adoptée par la convention internationale pour exprimer les potentiels d'électrode relatifs est l'électrode normale à hydrogène (ENH) [34].

Des électrodes de référence plus opérationnelles sont utilisées et pour les solutions aqueuses, les deux principales sont :

- l'électrode de référence au calomel constituée par le système calomel (chlorure mercureux / mercure + chlorure de potassium)



- l'électrode de référence au chlorure d'argent constituée par le système chlorure d'argent / argent + chlorure de potassium



II.2.3. Formule de Nernst

Dans une chaîne potentiométrique, toutes les ddp interfaciales autres que celles entre l'électrode et la solution étant invariables, on peut écrire :

$$E = \Delta\phi^{El/sol} + Cte = U + Cte$$

Par suite, le potentiel d'électrode (relatif) E_{eq} correspondant à un équilibre électrochimique obéit, en substituant E^0 à $\Delta\phi^0$, aux mêmes relations que $\Delta\phi_{eq}$:

- Pour $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$

$$E_{eq} = E_0 + \frac{2,3 RT}{nF} \log \frac{\gamma_{Ox}[Ox]}{\gamma_R[Red]}$$

- Pour $\sum (v_i A_i) + ne^- \leftrightarrow 0$

$$E_{eq} = E_0 + \frac{2,3 RT}{nF} \sum [v_i \log (\gamma_i [A_i])]$$

En admettant qu'en faisant varier les concentrations des substances électroactives, la force ionique va rester presque inchangée, la relation de Nernst peut s'écrire (pour un système $\sum (v_i A_i) + ne^- \leftrightarrow 0$) :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{2,3 RT}{nF} \sum (v_i \log \gamma_i) + \frac{2,3 RT}{nF} \sum (v_i \log [A_i])$$

$$E_{eq} = Cte + \frac{2,3 RT}{nF} \sum (v_i \log [A_i])$$

En effet, il est supposé que les constituants en solution se comportent idéalement, permettant ainsi de faire intervenir leur concentration à la place de leur activité [34].

Le potentiel normal « apparent » est la constante qui regroupe le potentiel normal E_0 et le terme comprenant les coefficients d'activité (qui reste invariable

dans la mesure où la force ionique ne varie pas). Il sera désigné E_0 et E_0^0 est le potentiel vrai « thermodynamique » :

$$E_0 = E_0^0 + \frac{2,3 RT}{nF} \sum (v_i \log \gamma_i)$$

À 25°C, pour un système $Ox + ne^- \rightleftharpoons Red$:

$$E_0 = E_0^0 + \frac{0,059}{n} \log \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}}$$

III. TRANSFERT ET TRANSPORT DE MATIERE

Pour étudier le transport et le transfert de matière solide ou liquide, il faut considérer trois modes :

- la diffusion : c'est le mouvement des espèces électroactives provoqué par un gradient de concentration créé à la suite d'oxydoréduction des espèces à la surface de l'électrode ;
- la migration : c'est le mouvement des espèces chargées provoqué par un gradient de potentiel appliqué à l'électrode ;
- la convection : c'est le mouvement des espèces en solution provoqué par des forces mécaniques (exemple : agitation de la solution).

Par utilisation d'un sel fondu ou d'un électrolyte indifférent afin d'avoir un milieu conducteur, la migration peut être ainsi négligée et la convection est provoquée dans notre cas par agitation ; les réactions sont ainsi contrôlées par la diffusion.

Quel que soit le système, la diffusion obéit aux lois de Fick qui lient le flux au gradient de la concentration et la variation du profil de la concentration au cours du temps.

- Première équation de Fick : elle permet d'effectuer le bilan de matière sur un plan parallèle à la surface de l'électrode et situé à une distance x de celle-ci :

$$\phi = -D \cdot \text{grad}(c) = -D \cdot \frac{\partial c(x)}{\partial x}$$

D (cm²/s) coefficient de diffusion de l'espèce électroactive,

ϕ (mol/cm²/s) flux de l'espèce électroactive à la concentration c en solution.

- Seconde équation de Fick : elle permet de déterminer la variation de la concentration de l'espèce considérée dans l'espace et dans le temps :

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2}$$

Pour résoudre cette équation, il est nécessaire de connaître les conditions aux limites.

Ainsi :

- à $t = 0$ (moment où l'on ferme le circuit), l'électrolyse n'ayant pas commencée, $c(x, 0) = c_{\text{sol}}$ en considérant les oxydants ou les réducteurs.
- quand le circuit est fermé, le potentiel appliqué permet la consommation ou la production de substances près de l'électrode et donc il y a apparition d'un gradient qui modifie le profil de concentration et qui donne naissance au phénomène de diffusion pure.

L'intégration de la deuxième loi de Fick, nous donne le profil de concentration et nous permet d'obtenir la concentration de substance à l'électrode considérée [34].

CHAPITRE II : LES ELECTRODES SPECIFIQUES

Il existe des interfaces entre deux solutions électrolytiques qui ne laissent passer qu'un seul ion. C'est le cas d'une membrane sélective, perméable à un seul type d'ion. Il s'établit alors entre les deux faces de la membrane une différence de potentiel qui est reliée à l'activité de l'ion considéré par une loi de type nernstien.

Cette notion est à la base des électrodes dites spécifiques ou sélectives, indicatrices de la concentration des ions. Ainsi beaucoup d'électrodes ont été commercialisées. La plus ancienne est l'électrode de verre qui permet de mesurer le pH des solutions (activité des ions H^+). Des verres de compositions spéciales permettent de mesurer les concentrations des cations alcalins.

Les autres électrodes spécifiques utilisent comme interface des membranes solides (exemple : monocristal de fluorure de lanthane dopé à l'euporium pour la mesure de la concentration des ions fluorures F^-), des échangeurs d'ions liquides (pour le calcium), des membranes à complexant moléculaire (valinomycine pour le potassium). Il existe aussi des électrodes à gaz (CO_2 , NH_3 , SO_2 , NO_x) et des électrodes à enzymes (glucose, aminoacides, etc.).

I. PRINCIPES DE CONSTRUCTION

On utilise généralement un tube inerte, qui renferme à la fois la membrane sensible et l'électrode de référence interne. Pour la mesure, l'ensemble est couplé à une électrode de référence et relié à un millivoltmètre, pH-mètre, ou ionomètre par l'intermédiaire de câbles.

La construction va nécessiter de porter attention à cinq points principaux :

- La membrane sensible;
- La matière composant le corps;
- Le contact interne de la membrane;

- Les méthodes de scellage ou d'assemblage étanche;
- Le câble de liaison.

II. MEMBRANE SENSIBLE

Une électrode sélective ionique ne peut se concevoir que comme un dispositif qui donne accès à l'activité ionique. La partie essentielle de ce dispositif est la zone en contact avec la solution, siège de la réaction redox vers l'intérieur, et du transfert ionique vers l'extérieur. Cette partie présente une résistance électrique non négligeable.

La membrane sensible est spécifiquement ou sélectivement perméable à l'ion recherché (déterminant) ; il s'établit une ddp (différence de potentiel) de part et d'autre de la membrane qui est proportionnelle à la différence des activités de l'ion des deux côtés [20].

III. PENTE D'UNE ELECTRODE

Une mesure électrométrique ne peut se faire que si l'on maîtrise un certain nombre de paramètres liés aussi bien à l'appareil qu'à la solution à doser.

La mesure est rendue possible grâce à la membrane sensible qui obéit à la relation de NERNST selon l'équation vue précédemment [20].

$$E = E_0 + (RT \cdot \text{Log } a \cdot c) / nF$$

E_0 : potentiel standard de l'électrode

R : constante des gaz parfaits ; $R = 8,3145 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

n : valence de l'ion dilué

F : constante ou nombre de Faradays = $96\,485 \text{ coulomb} \cdot \text{mol}^{-1}$

Cette relation est de la forme : $E = K \cdot \text{Log } a \cdot c + Cte$

C'est-à-dire que la ddp (différence de potentiel) est une fonction du logarithme de l'activité de l'ion à mesurer, dans laquelle $K=RT/nF$ représente la pente de la droite.

La courbe expérimentale généralement obtenue en fonction du logarithme de la concentration est en excellent accord avec la théorie, sauf pour les très faibles concentrations. Par ailleurs, la précision possible d'une détermination sera fonction de la valeur de cette pente : plus la pente sera élevée, meilleure sera la distinction entre concentrations voisines [20].

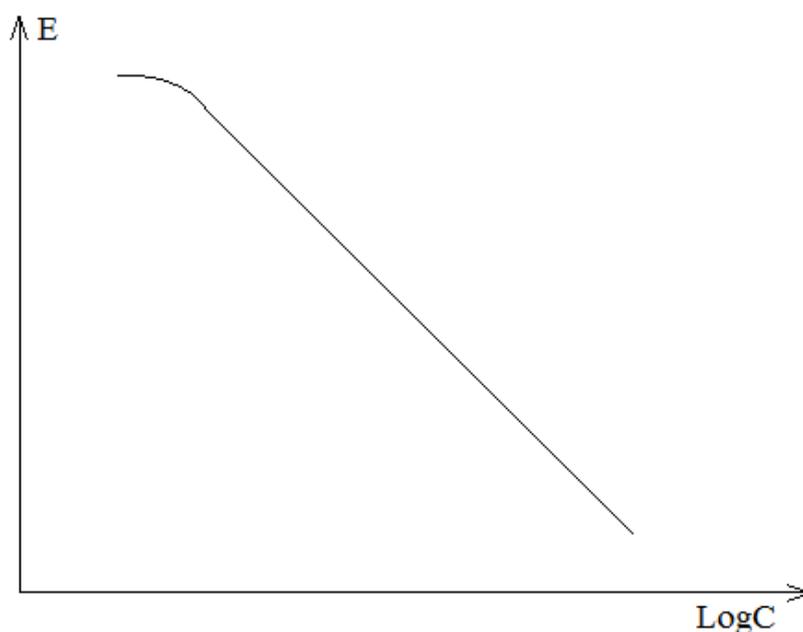


Figure 3: Pente caractéristique d'une électrode

Dans la pratique, on devra donc distinguer :

- le domaine de linéarité, dans lequel l'électrode sera totalement utilisable, pour peu que la pente soit suffisante ;
- le ou les domaines s'écartant de la loi de NERNST, où les mesures seront pleines d'embûches, ou passeront par des courbes d'étalonnage nécessitant une vérification.

Ceci explique notamment les limites d'utilisation avec une précision de certaines électrodes dans les milieux biologiques souvent très dilués.

La pente est une caractéristique d'une électrode. Chaque fabricant fournit en général à titre indicatif la valeur de la pente. Cette pente dépend de n et de T car R et F sont des constantes. Ainsi, tous les ions monovalents conduisent à une même pente à une température donnée [20].

IV. CLASSIFICATION DES ELECTRODES IONIQUES SPECIFIQUES

Les électrodes sélectives ioniques ont en commun la particularité de posséder un élément sensible qui est la membrane. Elles se distinguent selon la technologie mise au point ; nous pouvons les classer en quatre catégories principales suivant le type de membranes :

- membrane de verre,
- membrane liquide,
- membrane organique solide,
- membrane solide monocristalline ou polycristalline [20].

V. CARACTERISTIQUES DES ELECTRODES SPECIFIQUES

V.1. Spécificité

C'est une propriété intéressante, puisque l'idéal serait que l'électrode soit sensible seulement à un seul ion. Toutefois, cette propriété n'est pas absolue, car limitée par la plus ou moins grande sensibilité d'une électrode donnée à certains ions étrangers [20].

V.2. Sensibilité

La mesure des traces est rendue possible grâce à ces électrodes spécifiques, car elles sont sensibles seulement à de faibles activités allant de 10^{-1} à 10^{-5} M voire 10^{-8} M pour certaines d'entre elles, telles que S^{2-} et Ag^+ . Mais elles ont alors un temps de réponse long (plusieurs minutes) qui accentue les interférences [20].

V.3. Grande dynamique de concentration

C'est une caractéristique intéressante, car elle permet d'éviter les dilutions excessives [27].

VI. FACTEURS INFLUENÇANT UNE MESURE PAR ELECTRODE SPECIFIQUE

Ces facteurs sont à l'origine des difficultés rencontrées avec l'utilisation des électrodes spécifiques [27].

VI.1. La force ionique

C'est un paramètre décisif des résultats quantitatifs, puisqu'elle conditionne la valeur du coefficient d'activité. Pour parer à des dérives éventuelles, on procèdera soit à l'étalonnage et à la mesure à force ionique égale, soit à une correction qui tient compte d'une éventuelle variation de la force ionique lors de l'utilisation de la solution d'ISA (Ionic Strength Adjustment), qui est une solution d'amplification et de stabilisation de la force ionique [27].

VI.2. La nature des autres ions

La connaissance parfaite de la nature et de l'importance des réponses des ions perturbateurs de l'électrode spécifique en fonction de leur concentration relative par rapport à l'ion dosé revêt une grande importance ; elle permet d'éviter les interférences avec l'ion à doser ou du moins de contrôler ces interférences, puisque la spécificité des électrodes n'est que relative.

Parmi les ions « secondaires », on classera à part d'autres ions appelés les poisons (Hg^{2+} , S^{2-} , Ag^+) très nuisibles, car ils attaquent l'électrode de manière irréversible. L'inconvénient majeur de la présence des autres ions dans la solution est de faire régresser le taux de dissociation d'une substance peu ionisable par un effet d'ion commun [22 ; 31].

VI.3. Le pH de la solution

Il joue un certain rôle, notamment, dans la détermination de certains équilibres de dissociation, en milieu naturel ou complexant ; on influe sur le seuil de détection de l'électrode. Ceci impose donc d'ajuster le pH entre certaines limites par addition d'un tampon [22 ; 31].

VI.4. La température du milieu

L'augmentation de la température favorise soit une hydrolyse de l'électrode, soit le bris de l'électrode en cours de l'usage. Le coefficient de température est donné par la pente de la loi de NERNST ; elle varie de 0,34 % environ par degré Celsius au voisinage de 25°C [31].

VI.5. La présence d'agent complexant

Elle est à éviter dans la mesure du possible. Ces agents ont pour inconvénients de former avec l'ion à doser des complexes stables, masquant en totalité ou en partie sa concentration [31].

CHAPITRE III : PHOTOMETRIE DE FLAMME

C'est une méthode qui fait appel à l'analyse spectrale des raies caractéristiques d'un élément, émises lors du passage d'un niveau d'énergie à un autre sous l'effet de l'excitation thermique. Cette détermination se fait sur tous les milieux biologiques tels que le plasma, le sérum ou les urines. C'est une méthode ancienne. Elle constitue la méthode de référence pour les dosages en urgence et aussi bien en routine [20]. Elle est peu coûteuse, repose sur un appareillage simple et ne nécessite que peu ou pas de réactifs. Elle donne des résultats proches de la potentiométrie dite indirecte pour les milieux plasmatiques et présente un avantage certain sur les électrodes dans les déterminations urinaires.

La photométrie présente certains inconvénients comme la manipulation de gaz (qui impose des contraintes légales). Elle est peu automatisable et ne permet pas le dosage des anions. Elle est sensible aux interférences.

I. PRINCIPE

Schématiquement, les atomes sont stimulés à de hauts niveaux énergétiques en vaporisant la solution à déterminer dans la flamme. Lors de la stimulation, les électrons des sous-couches périphériques sont amenés à des niveaux énergétiques supérieurs. Lors du retour à leur état initial, ils libèrent leur énergie supplémentaire sous forme de photons. Cette émission de lumière dont la longueur d'onde de résonance est spécifique de l'atome (589 nm pour le Na^+ , 671 nm pour le Lithium, 767 nm pour le K^+) est appelée émission atomique. La spectrométrie d'émission utilise une mesure quantitative de l'émission optique provenant des atomes stimulés pour déterminer la concentration de la substance à doser.

II. APPAREILLAGE

Quel que soit le fabricant, l'appareillage (cf. Annexe 7) comporte toujours quatre éléments principaux :

- Un atomiseur dans lequel la solution à doser est vaporisée à l'aide d'un apport en air comprimé. Il permet d'envoyer dans la flamme la solution à doser, ou tout autre liquide biologique, sous forme d'un aérosol de fines gouttelettes homogènes ;
- Un brûleur associé étroitement à l'atomiseur dont la flamme est alimentée habituellement par le butane ou le propane qui donnent une flamme proche de 2000 °C ;
- Un monochromateur qui isole la longueur d'onde particulière propre à l'analyse souhaitée. Les photons émis ont une fréquence caractéristique du métal. Chaque métal émet plusieurs raies et la plus caractéristique et la plus intense est choisie (589 nm pour Na⁺, 767 nm pour K⁺) ;
- Un photodétecteur relié à une partie électronique qui permet de transformer le signal photométrique en concentration.

III. TECHNIQUE ANALYTIQUE

La technique d'analyse par photométrie de flamme procède par comparaison avec une série de solutions étalons dont les propriétés sont analogues aux solutions inconnues. Cet étalonnage de l'appareil doit être fait lors de chaque série de dosage. S'il est préférable de ne pas avoir à côté des éléments à doser, de fortes quantités de produits étrangers, il est possible, la plupart du temps, de compenser toute interaction qui pourrait en résulter, en ajoutant aux solutions ces produits à des concentrations voisines.

Les facteurs susceptibles de perturber les analyses ont trois origines possibles :

- les propriétés physiques des solutions peuvent contribuer à modifier le débit de la pulvérisation et par suite l'alimentation de la flamme. Parmi celles-ci, nous pouvons citer : la tension superficielle et la viscosité, la présence de matières organiques. Dans ces cas, il est utile, soit de maintenir les propriétés physiques des solutions et des étalons identiques, soit

d'utiliser un coefficient correctif (à déterminer expérimentalement au préalable) ;

- la sélection des radiations n'est évidemment pas absolue, une forte concentration en calcium peut gêner la mesure de sodium ;
- des interactions moléculaires se rencontrent parfois dans l'excitation des éléments. On peut noter l'existence ou la formation de molécules non dissociées au sein de la source d'excitation. Cette action est typique avec le calcium et le strontium dont l'intensité des émissions des raies ou de bandes est atténuée par la présence éventuelle, dans la flamme, d'aluminium ou de phosphore.

Il résulte de ces remarques qu'une étude systématique devra être précédée d'une mise au point préalable, en tenant compte des circonstances particulières et des facteurs pouvant intervenir dans les dosages [13].

IV. APPLICATION ANALYTIQUE

Les domaines d'utilisation sont variés. En exploration fonctionnelle biologique, la photométrie de flamme constitue une méthode presque instantanée de dosage des éléments alcalins et alcalino-terreux sur les liquides et sécrétions biologiques (sang, sérum, urines, sécrétions intestinales...) [26]. Les teneurs en minéraux alcalins et alcalino-terreux peuvent aussi être déterminées dans les produits pharmaceutiques, les produits alimentaires, les fourrages et dans les engrais par la spectrophotométrie de flamme.

Le sodium, le calcium et le potassium peuvent également être dosés par la spectrophotométrie de flamme dans les eaux (eau de ville, eau de mer, eaux minérales, ...) [28].

En agronomie et pédologie, la spectrophotométrie de flamme permet la détermination des capacités d'échange entre les cations échangeables et les cations totaux des sols et des argiles.

CHAPITRE IV : LA PASTÈQUE

I. GENERALITES

I.1. Botanique

La pastèque ou melon d'eau a pour nom scientifique "*Citrullus lanatus*". Selon la classification, elle appartient au règne « Plantae », à la division « Magnoliophyta », à la classe « Magnoliopsida », à l'ordre « Violales », à la famille « Cucurbitaceae » et au genre « Citrullus » [43].

La pastèque est très résistante à la sécheresse, et encore plus résistante à la chaleur. Très riche en eau (5 à 6 % de matière sèche), la pastèque représentait, avant l'invention du réfrigérateur et des boissons gazeuses, un des rafraîchissements les plus agréables par temps chaud.

Les tiges de pastèque sont fines, rampantes et peuvent facilement atteindre 4 à 5 mètres de long.

Le feuillage, très découpé, de forme généralement triangulaire, est facilement reconnaissable.

Les fleurs à corole jaune pâle sont, comme sur la plupart des Cucurbitacées soit mâles, soit femelles, mais toutes sont présentes sur le même pied (plante monoïque).

La structure des fruits est également très particulière. La chair du fruit est homogène jusqu'au centre (rouge, rose orangé ou blanchâtre), les graines sont dispersées dans la chair et non réunies dans une cavité centrale. Cependant, des pastèques sans graines, triploïdes, ont été obtenues [24].

Nous distinguons communément différentes sortes de variétés selon la forme du fruit:

- des fruits sphériques à écorce vert uniformément foncé et à petit développement ;

- des fruits oblongs, à écorce vert uniformément foncé et à petit développement ;
- des fruits allongés, à écorce présentant des stries jaunâtres et à grand développement [15].

Il existe également des pastèques à chair blanche plus ferme, et beaucoup plus riches en matière sèche. Elles sont de formes sphériques, à bandes festonnées vertes et jaunes, à graines rouges, et servent à faire des confitures qui n'ont de saveur que par le sucre et le citron qu'on y ajoute. Cette variété (cf. figure 4) se développe également très bien en climat tropical [24].



Figure 4: Des variétés de pastèques vendues dans le commerce au Sénégal

I.2. Composition de la pastèque

Les constituants ont été dosés sur la pulpe de la pastèque. Les proportions des différents constituants ont été regroupées dans le tableau I appelé fiche de composition [13].

Tableau I: Présentation de la fiche de composition de la pastèque

Constituants	Moy	Unité pour 100 g
Proportion Comestible	0,56	
Energie	30,0	kCal
Eau	92,0	g
Protéines	0,5	g
Lipides totaux	0,3	g
Glucides disponibles	6,5	g
Fructose (37 %)	2,4	g
Glucose (23 %)	1,5	g
Saccharose (40 %)	2,6	g
Amidon (0 %)	0,0	g
Fibres alimentaires	0,3	g
Sodium	2,0	mg
Potassium	110,0	mg
Calcium	7,0	mg
Magnésium	10,0	mg
Fer	0,2	mg
Cuivre	0,03	mg
Zinc	0,1	mg
Manganèse	0,03	mg
Phosphore	9,0	mg
provitamine A (β -Carotène)	288,0	μ g
Vitamine C (ac. ascorbique)	11,0	mg
Vitamine B1 (thiamine)	0,03	mg
Vitamine B2 (riboflavine)	0,02	mg
Vitamine B3 ou PP (nicotinamide)	0,2	mg
Vitamine B5 (ac. panthoténique)	0,22	mg
Vitamine B6 (pyridoxine)	0,1	mg
Vitamine E (tocophérols)	0,1	mg
Folates totaux	3,5	μ g
Ac. malique	255,0	mg
Ac. citrique	40,0	mg
Tyramine	46,0	mg

Légende: ac. : acide Moy: Moyenne

La pastèque est un fruit juteux et remarquablement désaltérant. Son apport énergétique est de 30 kilocalories pour 100 g. Elle se situe parmi les fruits les moins riches en glucides : elle en renferme en moyenne 6,5 g pour 100 g (seuls, le citron et la groseille, avec 3 à 5 g de glucides pour 100 g, en contiennent moins) [37].

Cependant, sa saveur douce est liée pour une part à sa faible teneur en acides organiques (moins de 0,3 g pour 100 g), et à la nature même de ces acides : il s'agit essentiellement d'acide malique (plus de 85 % du total), dont le goût acide est beaucoup moins marqué que celui de l'acide citrique (plus courant dans la plupart des autres fruits).

La saveur sucrée de la pastèque découle également de la nature de ses glucides : le saccharose constitue 40 % du total glucidique, et le fructose 37 %. Or, le pouvoir sucrant du fructose est élevé (1,3 à 1,7 fois celui du saccharose). Le glucose, de saveur moins sucrée (0,75 fois le pouvoir sucrant du saccharose) ne représente que 23 % du total des glucides de la pastèque. Dans les fruits, le glucose est en général aussi abondant que le fructose. Cette répartition des glucides favorise la perception de la saveur sucrée du fruit.

De même, sa faible teneur en glucides en fait un fruit peu énergétique (30 kilocalories pour 100 g). Ainsi, elle est moins calorique que la fraise ou la framboise, pourtant considérée comme des fruits particulièrement "légers" de ce point de vue.

L'apport vitaminique de la pastèque est très diversifié. Comme la plupart des fruits, elle fournit une quantité appréciable de vitamine C : 11 mg pour 100 g (avec des teneurs pouvant varier entre 6 et 31 mg). La pastèque est aussi une source non négligeable de vitamines du groupe B, ainsi que de provitamine A ou bêta-carotène (dont la teneur moyenne est de l'ordre de 0,30 mg, mais qui peut atteindre dans certains cas 0,70 à 0,80 mg pour 100 g). On relève enfin un peu de vitamine E (0,1 mg pour 100 g).

La teneur en minéraux est peu élevée dans la pastèque : environ 400 mg au total. Fruit à croissance rapide, la pastèque ne concentre pas fortement les matières minérales. On y trouve néanmoins plus de 100 mg de potassium pour 100 g, 10 mg de magnésium, et de petites quantités de calcium, de phosphore, ainsi que différents oligo-éléments (fer, zinc, cuivre, manganèse, etc.).

La teneur en fibres de la pastèque est plutôt faible : 0,3 g pour 100 g, avec des extrêmes se situant entre 0,1 et 0,6 g pour 100 g. Les fibres insolubles (cellulose et hémicelluloses), qui forment les parois des cellules végétales, représentent environ les 2/3 du total. Les fibres solubles sont surtout constituées par de la pectine.

II. PASTÈQUE ET SANTÉ

De nos jours beaucoup d'études scientifiques ont prouvé que le mode de vie (environnement, alimentation...) pouvait influencer sur la santé. Ainsi, des chercheurs ont essayé de voir à travers plusieurs études épidémiologiques comment moduler les apports venant de l'alimentation pour qu'il soit bénéfique à l'homme. C'est dans cet objectif que les études ont montré les bienfaits des fruits et des légumes pour la santé. Ils sont riches en antioxydants qui diminuent le risque de survenu des cancers, des affections cardiovasculaires et autres maladies chroniques [25].

La pastèque est un fruit riche en L-citrulline ($C_6H_{13}N_3O_3$, cf. Annexe 1), un acide aminé non protéique. La L-citrulline a été identifiée depuis près de 70 ans dans la pastèque, d'où son nom Citrullus. Elle fait partie des fruits les plus riches en citrulline selon la variété et la maturité du fruit.

La L-citrulline est un acide aminé qui entre dans la synthèse endogène de l'arginine dans le cycle de l'urée (voir figure 5) d'où sa fonction épuratrice de l'excès d'azote. Les études qui ont montré l'importance de la citrulline en tant que précurseur naturel d'arginine, ont permis d'envisager l'utilisation de la L-

citrulline en tant qu'alternative à l'arginine apportée par l'alimentation. La citrulline est en partie retenue par l'intestin et massivement dégradée par le foie dans le cadre de l'uréogénèse. En effet, l'administration de la L-citrulline chez les volontaires sains entraîne une augmentation des concentrations plasmatiques de la citrulline et des acides aminés métaboliquement liés (c'est-à-dire arginine et ornithine). Or, le rôle de l'arginine dans les processus de cicatrisation, d'activation lymphocytaire, de synthèse d'insuline et d'hormone de croissance lui confère des effets immunomodulateurs importants. L'arginine est par ailleurs un acide aminé dit « conditionnellement » indispensable dans certaines conditions physiopathologiques (stress catabolique, insuffisance intestinale ou rénale, etc.).

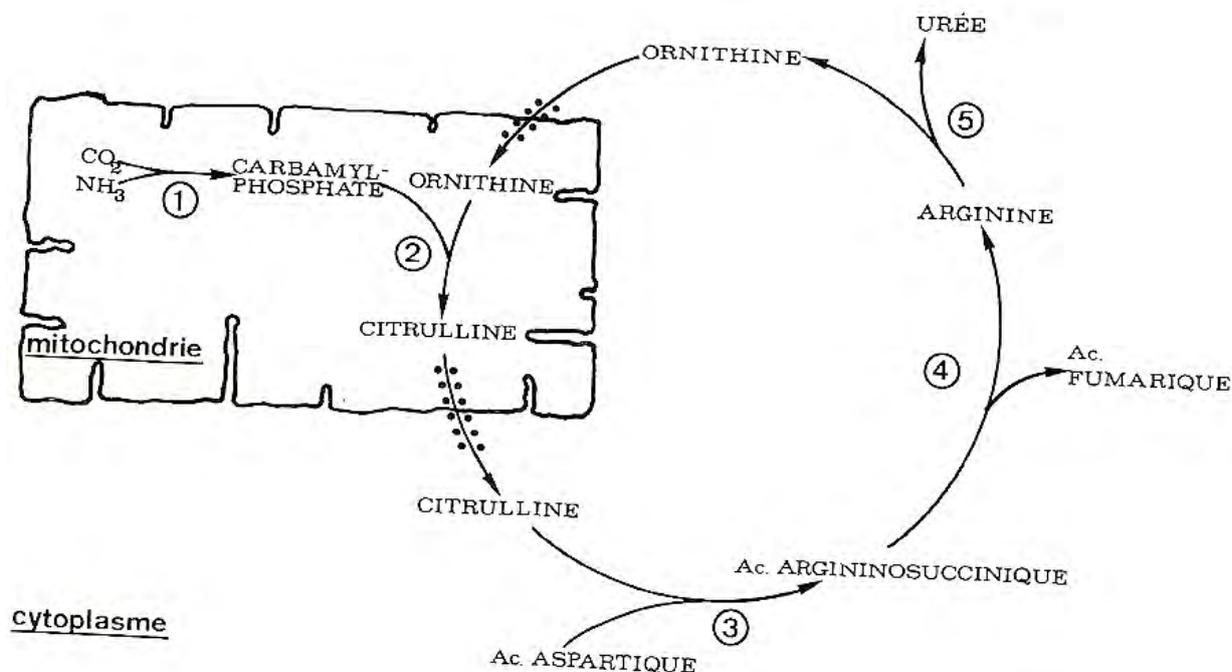


Figure 5: Schéma du cycle de l'urée [16]

Toutefois, l'arginine est largement métabolisée par le foie, ce qui remet en cause l'efficacité d'une complémentation en arginine. Or, la L-citrulline n'est pas captée par le foie et passe librement jusqu'aux reins où elle est métabolisée en arginine. C'est donc une bonne stratégie pour générer de l'arginine et améliorer le statut nutritionnel [35].

La citrulline est aussi un excellent précurseur pour la synthèse du monoxyde d'azote NO. Son administration pourrait entrer dans la stratégie thérapeutique pour le traitement des perturbations métaboliques du NO et l'amélioration de la fonction vasculaire, ce qui influe sur l'hypertension et l'insuffisance cardiaque [35].

Des études scientifiques ont montré des propriétés antioxydantes de la pastèque. Ces propriétés seraient dues à la citrulline qui est un antioxydant majeur et aussi aux bêtas caroténoïdes [35].

III. ROLES DES ANTIOXYDANTS DANS L'ALIMENTATION:

Au préalable, nous pouvons dire que les réactions d'oxydoréduction qui transfèrent les électrons d'une substance vers un agent oxydant sont nécessaires à la vie, mais peuvent produire des radicaux libres qui entraînent des réactions en chaîne destructives. Les antioxydants peuvent stopper ces réactions en chaînes en se combinant aux radicaux libres et en inhibant ainsi leur action.

Le stress oxydatif (situation de dommages causés par les radicaux libres) a été mis en cause dans la pathogenèse de nombreuses maladies humaines graves telles certains cancers, les maladies cardiovasculaires et les maladies dégénératives liées au vieillissement, sans que l'on ne sache encore exactement s'il est la cause ou la conséquence de ces maladies. Le fait que les régimes dits "méditerranéens" soient associés à une diminution du risque carcinogène et des maladies cardiovasculaires a attiré l'attention des scientifiques sur les possibles composants de ce régime susceptible d'être bénéfique pour la santé [21].

Le régime méditerranéen est une pratique alimentaire caractérisée par la consommation en abondance de fruits, légumes, céréales, d'huile d'olive associée à une consommation faible de viande et produits laitiers.

Le pouvoir antioxydant conféré à la pastèque est lié à la présence de certains constituants tels que vitamine C, citrulline, bêta-carotène, lycopène.

IV. PASTÈQUE ET CANCER

Il a été établi qu'une consommation régulière de fruits et légumes diminue le risque de cancer jusqu'à 50 % [1]. Les réductions les plus importantes sont celles concernant les cancers épithéliaux du tractus gastro-intestinal, du poumon, de l'estomac et du pancréas. Ces effets ont été reliés à l'apport en antioxydants individuels particulièrement riches dans les fruits et légumes. Ainsi, les apports élevés en caroténoïdes ont un effet protecteur très sensible pour les cancers du poumon et du tractus aérodigestif supérieur, l'effet est moins net pour les cancers du sein, de l'utérus et incertain pour les autres sites [8 ; 26].

En outre, une relation a été établie entre le cancer de la prostate et la pastèque. Tomate et pastèque sont des sources majeures de lycopène. En tant qu'antioxydant, tous les caroténoïdes sont protecteurs vis-à-vis du risque du cancer de la prostate [23]. Les caroténoïdes partagent de nombreuses propriétés physiques et chimiques et parmi celles-ci les propriétés antioxydantes sont surtout marquées par le lycopène [17]. Dans les observations des résultats d'études, une diminution du risque du développement de cancer de la prostate a été montrée chez les hommes consommant plus d'aliments riches en lycopène [12 ; 14].

En somme, le rôle de l'alimentation comme facteur favorisant ou protecteur du cancer est soutenu par de nombreuses études expérimentales et observations cliniques. Une information et éducation des populations est nécessaire pour limiter les mauvais apports et favoriser la consommation d'aliments potentiellement protecteurs.

V. PASTÈQUE ET AMÉLIORATION DE L'ERECTION

Le dysfonctionnement érectile est un sujet d'actualité. Le coût élevé des médicaments contre cette maladie ainsi que les effets secondaires que ces dernières entraînent sont des raisons qui doivent nous conduire à nous intéresser

aux substances d'origine naturelle. La citrulline de la pastèque, *Citrullus lanatus*, a manifesté une bonne efficacité dans le dysfonctionnement érectile [19].

Dans le cycle de l'urée, la citrulline est un précurseur de l'arginine (cf. figure 5). Mais l'arginine sous l'action de l'enzyme de synthèse (NOS) se transforme en citrulline et en monoxyde d'azote (NO) responsable de vasodilatation [19].

V.1. Monoxyde d'azote:

Le monoxyde d'azote (NO) est un gaz, dont l'existence et l'action s'exerce au sein des parois vasculaires. Synthétisé par les cellules endothéliales, il provoque une vasodilatation par relâchement des cellules musculaires, ce qui lui valut d'être initialement baptisé en français « Facteur Relaxant Dérivé de l'Endothélium » ou en anglais "endothelium derived relaxing factor". De nombreuses études ont souligné son importance dans la physiologie sexuelle et urinaire [6].

V.1.1. Métabolisme

Le NO dérive de la "L. Arginine" sous l'action catalytique d'un enzyme de synthèse avec formation équimoléculaire de NO et de Citrulline. Cet enzyme de synthèse (NOS) existe lui-même sous deux formes biochimiquement et pharmacologiquement distinctes :

- une forme constitutive, libérée par les cellules endothéliales et neuronales
- une forme inductive libérée par les macrophages.

Le NO ainsi formé est un gaz évanescent dont la demi-vie n'est que de 5 secondes. Dans la cellule, il se fixe à l'atome de fer d'une enzyme, la Guanylate Cyclase, qui, ainsi activée, transforme la Guanosine Triphosphate (GTP) en Guanosine Triphosphate Cyclique (GTP_c).

Cette transformation est comparable à celle de l'ATP en AMP (Adénosine Monophosphate) cyclique. La GMP_c agit comme second messenger à la manière

de AMP_c, en activant des kinases protéiques spécifiques qui agissent au niveau du système nerveux central (cerveau, moelle) et du système nerveux périphérique (synapse neuro-neuronale et jonction neuromusculaire).

L'effet myorelaxant résulte de plusieurs mécanismes (cf figure 6) :

- déphosphorylation de la chaîne légère de myosine ;
- hyperpolarisation par ouverture des canaux potassiques membranaires.

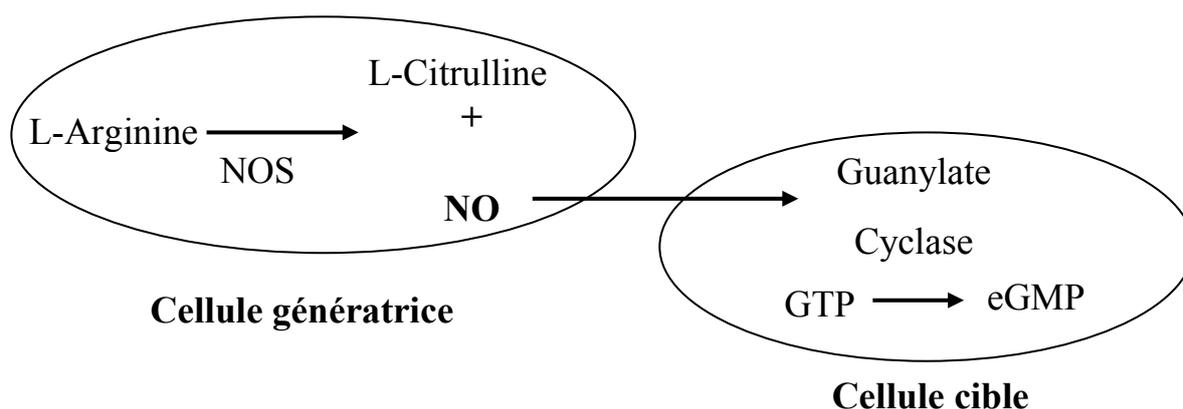


Figure 6: Illustration des mécanismes liés à l'effet myorelaxant

V.1.2. Action sur la physiologie de l'érection

Plusieurs études histochimiques, immunohistochimiques et enzymohistochimiques ont prouvé la présence de NOS dans le tissu érectile chez le rat [5], le chien, les bovidés et l'homme [5 ; 20]. De même, des études biochimiques "in vitro" dans les corps caverneux du rat et de l'homme ont montré une importante activité du NOS [18]. Le NOS augmente après stimulation électrique ou pharmacologique de la synthèse de NO, et diminue après perfusion d'un inhibiteur de la synthèse. Il est bien établi que la libération de NOS est assurée par les cellules neuronales innervant les fibres musculaires lisses trabéculaires et vasculaires des corps caverneux. Les cellules endothéliales des espaces sinusoïdes pourraient être une source auxiliaire de NO.

Si l'action du système adrénergique sur l'érection est bien connue, celui du système cholinergique est plus incertain, évoquant une neurotransmission non

adrénergique, non cholinergique (NANC). L'intervention du NO est suggérée par des études *in vitro* et *in vivo* :

- *in vitro*, le NO relâche la musculature lisse du pénis du lapin et de l'homme ; cette action se fait par l'intermédiaire du système nerveux puisqu'elle est bloquée par la térodotoxine. La relaxation électro induite est bloquée par les inhibiteurs de synthèse du NO, atténuée par les inhibiteurs de synthèse de GMP_c , et potentialisée par un inhibiteur spécifique de la GMP_c phosphodiesterase ;
- *in vivo*, la tumescence est stimulée par l'injection intracaverneuse de substances relâchant du NO, chez le chien, le chat, et le singe, où l'injection intracaverneuse de GMP_c a un effet plus puissant que celle de AMP_c . Dans ces espèces, ainsi que chez le rat et le lapin les érections électro et pharmaco-induites sont bloquées par les injections intracaverneuses d'un inhibiteur.

CHAPITRE V : EFFETS DE LA CONSOMMATION DU SODIUM, DES CHLORURES, DES FLUORURES ET DES NITRATES SUR L'ORGANISME

I. LE SODIUM

Le sodium est un élément chimique de symbole Na et de numéro atomique 11, appartenant aux groupes des métaux alcalins. Il se retrouve souvent sous forme composée et très peu abondant à l'état pur. C'est un élément indispensable à l'organisme. Il prédomine dans le sang et les liquides extracellulaires du corps contrairement au potassium qui est présent dans les cellules du corps. Ces deux ions déterminent l'équilibre hydrique. Le sodium participe également à l'équilibre acido-basique du corps. Il est éliminé par les urines mais aussi par la sueur. L'élimination et la rétention du sodium au niveau rénal constituent l'un des mécanismes de régulation de la pression artérielle. Il joue un rôle essentiel dans l'excitation normale des muscles et dans la contraction du cœur. L'organisme d'un adulte contient environ 100 g de sodium, dont 50 % sous forme extracellulaire, 40 à 45 % dans le tissu osseux et 5 à 10 % sous forme intracellulaire. Le sodium du tissu osseux sert de réserve et peut être mobilisé en cas de carence. Les besoins d'un sujet adulte sont de l'ordre de 1 à 2 g de sodium par jour. L'alimentation normale apporte beaucoup plus que nos besoins réels, environ 4 g [3].

Les principales sources de sodium sont: le sel marin, les fromages, les algues marines, les viandes et les poissons fumés, les olives, les charcuteries, les conserves, les crevettes et les œufs de poisson. Les carences en sodium ne sont possibles que dans des circonstances anormales telles que les diarrhées, vomissements, transpiration excessive, insuffisance surrénale aiguë, les néphrites chroniques ou en cas de prescription d'un régime strictement sans sel avec les diurétiques. Les symptômes qui en découlent sont une hydratation excessive des cellules avec en parallèle une déshydratation des liquides

extracellulaires. L'excès de consommation de sodium peut être à l'origine de bien de maux comme la rétention d'eau, l'hypertension artérielle et les insuffisances cardiaques. Un œdème des membres inférieurs et des poches sous les yeux au réveil, doivent alerter sur une possible surconsommation de sel et risque d'hypertension [38].

II. LES CHLORURES

Le chlore est un atome chimique de la famille des halogènes, de symbole Cl et de numéro atomique 17. A l'état de corps simple, il se présente sous forme de dichlore Cl₂, mais est abondant dans la nature sous forme de sel. Les ions chlorures se situent essentiellement, sinon exclusivement, dans les liquides extracellulaires. Il est le principal anion du sang, de la lymphe et de la grande majorité des liquides de l'organisme. C'est le régulateur de l'équilibre acido-basique dans l'organisme. En combinaison avec l'hydrogène, il participe à la sécrétion d'acide chlorhydrique par l'estomac, qui est l'acide principal du suc gastrique. Il est connu surtout pour son rôle, avec le sodium et le potassium, dans la répartition de l'eau dans l'organisme, et aussi dans la régulation de la pression osmotique. Il aide aussi au bon fonctionnement du foie, donc il faut en ingérer quotidiennement. Le corps humain contient environ 100 g de chlorures, il est aussi éliminé par les urines. Néanmoins il ne faut pas en prendre en excès. Il est trop présent dans l'eau de robinet. Il peut détruire la vitamine E et la flore bactérienne intestinale. Les sources de chlore sont les huîtres, le gruyère, la farine de maïs, les légumineuses. L'apport de chlore par l'alimentation est suffisant puisque presque tous les aliments en contiennent. Il est utilisé pour la désinfection de l'eau potable, des eaux de piscine. En excès, le chlore irrite le système respiratoire surtout chez les enfants et les personnes âgées. A l'état de gaz, il provoque une irritation des membranes des muqueuses. Il peut entraîner des risques d'asthme et de rhinites allergiques dans la chloration de l'eau de piscine [3 ; 38].

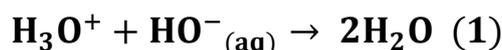
III. LES FLUORURES

Le fluor est un oligo-élément de la famille des halogènes. Il est le plus électronégatif et le plus réactif de tous les éléments chimiques. L'organisme adulte contient 2 à 5 g de fluor situé presque exclusivement dans les os et les dents. Le fluor se trouve dans les aliments d'origine animale et végétale. Les fluorures sont répandus dans les minerais des sols, dans l'air surtout du fait de l'émission industrielle et dans de l'eau de boisson. Dans l'organisme, le fluor a pour rôle la minéralisation des os et des dents.

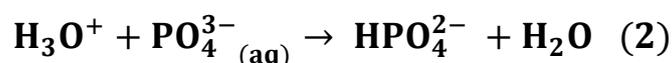
Les fluorures exercent deux types de fonction sur les dents. Ils en limitent la déminéralisation et favorisent la reminéralisation. Il a été montré in vitro que de très faibles concentrations de fluor (inférieures à 0,1 ppm) avaient la capacité d'inhiber la progression des lésions cancéreuses. Au cours de la phase de reminéralisation, les ions fluorures peuvent s'insérer dans les cristaux en cours de formation à la surface et la subsurface de l'email contribuant ainsi à la formation de cristaux enrichis en fluoro-hydroxyapatite. Au sein des cristallites, les ions fluorures leur confèrent une plus grande stabilité, donc une plus grande résistance à l'attaque des acides organiques.

L'hydroxyapatite, solide a pour formule chimique $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, il contient des ions hydroxydes HO^- et phosphates PO_4^{3-} .

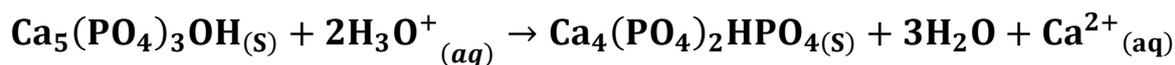
Les espèces chimiques acides sont capables d'attaquer tout d'abord les ions hydroxydes :



puis les ions phosphates :



Le bilan global de l'attaque acide sur l'hydroxyapatite s'écrit :



Cette réaction entraîne une décalcification de la dent et par conséquent l'apparition de caries. Elle montre la fragilité de l'émail dentaire qui peut être solubilisé par les aliments acides : tomate, citron vinaigre, pomme [40].

Les fluorures inhibent le métabolisme des bactéries cariogènes. Lors des diminutions de pH au sein de la plaque, la sensibilité des bactéries aux fluorures est accrue. Plus le pH extracellulaire est bas, plus les ions fluorures pénètrent facilement dans la cellule. Une fois à l'intérieur, les principales cibles intracellulaires des fluorures sont l'énolase, une enzyme de la glycolyse et la pompe à protons. La tolérance à un état acide des bactéries cariogènes est ainsi diminuée [7 ; 38].

L'efficacité carioprotectrice maximale est obtenue grâce à des apports faibles mais réguliers de fluorures dans la cavité buccale assurant la présence continue d'ions fluorures à la surface de l'émail. L'organisation mondiale de la santé(OMS) a fixé les doses journalières en fluor recommandées et celles pouvant entraîner une fluorose. La dose journalière recommandée par l'OMS est de 0,05 mg/ kg tandis que celle pouvant entraîner une fluorose est 0,1 mg/ kg.

Seules les doses réduites de fluor permettent une action positive. L'ingestion de grandes quantités de fluor à long terme engendre des effets néfastes sur la santé. Le tableau II, établi par Smith et Hodge, montre les relations entre les concentrations ou doses des fluorures et les effets biologiques [2].

Tableau II: Relations entre les concentrations ou doses des fluorures et les effets biologiques

<i>Concentrations ou doses de fluorures</i>	<i>Milieu</i>	<i>Effets</i>
0,002 ppm	Air	Domage à la végétation
1 ppm	Eau	Diminution de la carie dentaire
2 ppm ou plus	Eau	Email tacheté
5 ppm	Urine	Pas d'ostéosclérose
8 ppm	Eau	10% d'ostéosclérose
20 à 80 mg/jour ou plus	Eau ou air	Fluorose ankylosante
50 ppm	Aliments ou eau	Altérations thyroïdiennes
100 ppm	Aliments ou eau	Retard de croissance
Plus de 125 ppm	Aliments ou eau	Altérations rénales
2,5 à 5,0 g	Dose massive unique	Issue fatale

IV. LES NITRATES

L'ion nitrate de formule chimique NO_3^- est un sel de l'acide nitrique. Les nitrates sont présents dans l'eau potable, dans les denrées alimentaires (fruits et légumes). Ils sont utilisés comme conservateurs des aliments. Ils proviennent de la nitrification de l'ion ammonium (NH_4^+) présent dans l'eau et le sol, qui est oxydé en nitrites par les bactéries du genre *Nitrosomonas*, puis en nitrates par les bactéries du genre *Nitrobacter* [39]. Les nitrates sont très solubles dans l'eau; ils migrent donc aisément dans la nappe phréatique lorsque les niveaux excèdent les besoins de la végétation.

Les effets toxiques des nitrates sont controversés actuellement mais leur toxicité résulterait de leur réduction en nitrites, de la formation de méthémoglobine, et de leur contribution possible à la synthèse endogène de composés N-nitrosés [39].

Selon une étude, l'exposition à long terme aux dérivés nitrates provoque des dommages rénaux, illustrés par l'apparition de leucocytes et du sang dans les urines chez environ 50 % de la population étudiée. Pour étudier la toxicité des nitrates, la plupart des études visent comme cible principale les globules rouges. Les nitrates peuvent avoir de graves effets, parfois mortels sur la capacité de l'hémoglobine à transporter l'oxygène en transformant le fer ferreux en fer ferrique. Ce type de toxicité sur l'hématie a été mis en évidence chez des mammifères telle que la souris [28 ; 41].

DEUXIEME PARTIE :

TRAVAIL EXPERIMENTAL

I. MATERIEL ET METHODE

I.1. Objectifs de l'étude

L'objectif général de ce travail est de déterminer la teneur de certains ions retrouvés dans la pastèque au Sénégal.

Les objectifs spécifiques sont de :

- déterminer la teneur en ions nitrates par électrode spécifique dans la pastèque ;
- déterminer la teneur en ions chlorures par électrode spécifique dans la pastèque ;
- déterminer la teneur en ions fluorures par électrode spécifique dans la pastèque ;
- déterminer la teneur en ions sodium par photométrie de flamme dans la pastèque ;
- évaluer la conformité des résultats par rapport aux normes recommandées.

I.2. Cadre de l'étude

Cette étude s'est déroulée dans la Région de Dakar de Novembre 2012 à Janvier 2013.

La région de Dakar est située dans la presqu'île du Cap Vert et s'étend sur une superficie de 550 km², soit 0,28 % du territoire national.

La ville de Dakar est située à l'extrême Ouest de la Presqu'île, au bord de l'Océan Atlantique. C'est la capitale politique, économique et culturelle du Sénégal. Elle concentre 80 % des entreprises commerciales et culturelles et près du quart de la population totale.

L'échantillonnage est constitué de pastèques provenant des marchés de Tilène, Castors (ville de Dakar) et de Rufisque.

Rufisque est une ville de la Région de Dakar, située à 25 km au Sud-est de la ville de Dakar. Sa population est d'environ 300.000 habitants (2008).

Les analyses ont été effectuées aux Laboratoires de Physique Pharmaceutique et de Chimie Thérapeutique et Organique de la Faculté de Médecine, Pharmacie et d'Odontologie de l'Université Cheikh Anta Diop de Dakar.

I.3. Méthodologie

I.3.1. Echantillonnage

Comme déjà évoqué plus haut, l'étude a porté sur trois (3) échantillons de pastèques venant de trois (3) marchés différents: Tilène, Rufisque, et Castors. Quatre (4) unités ont été collectées pour chaque échantillon. Les pastèques ont été achetées au hasard durant la période de l'étude. Le coût de la pastèque dépend de son poids. L'étude est effectuée sur des pastèques dont le prix varie entre 1000 et 1500 francs CFA.



Figure 7: Photographie de pastèques vendues dans le commerce au Sénégal

Cette variété (cf. Figure 7) a été utilisée pour les manipulations lors de l'étude.

I.3.2. Matériel

- Agitateur magnétique BIOBLOCK SCIENTIFIC 85602 ;
- Barreaux aimantés ;
- Balance de précision ORMA modèle BC ;
- Etuve PROLABO ;
- Ionomètre (pH-mV-°C) CONSORT à affichage digital ;
- Electrode spécifique aux ions nitrates ORION de type 93-07 ;
- Electrode spécifique aux ions chlorures INGOLD de type 15 213 300 (pastilles de AgCl / Ag₂S) ;
- Electrode spécifique aux ions fluorures ORION 94-09, 96-09 (cristal de fluorure de lanthane) ;
- Electrode de référence Ag/AgCl du type 373 90 WTE. ISE. S7 ;
- Supports à électrodes ;
- Photomètre de flamme ELVI 660(Italie) ;
- Mixeur ;
- Verrerie :
 - Pissettes ;
 - béchers de 150ml, 200ml ;
 - pipettes de 1ml, 5ml, 10ml, 20ml, 50ml ;
 - fioles jaugées de 25ml, 50ml, 100ml, 200ml, 500ml, 1000ml ;
 - cuves en plastique.

I.3.3. Réactifs

Pour les différents dosages, tous les réactifs utilisés sont de pureté pour analyses.

Dosage des ions nitrates

- Nitrate de potassium (KNO₃) pour analyses (pureté 99%) PANREAC ;
- Chlorure de potassium (KCl) pour analyses (pureté 99%) PANREAC ;
- Sulfate d'ammonium ((NH₄)₂SO₄) pour analyses (pureté 99%) PANREAC ;
- Eau distillée.

Dosage des ions chlorures

- Nitrate de potassium (KNO₃) pour analyses (pureté 99%) PANREAC ;
- Nitrate de sodium (NaNO₃) pour analyses (pureté 99%) PANREAC ;

- Chlorure de sodium (NaCl) pour analyses (pureté 99,5%) PANREAC.

Dosage des ions fluorures

- Nitrate de potassium (KNO_3) pour analyses (pureté 99%) PANREAC ;
- Citrate de sodium trisodique ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$) R.P. NORMAPUR 99,7% à 100,5% ;
- Acide citrique ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) R.P. NORMAPUR (99,7% à 100,5%) ;
- Chlorure de sodium (NaCl) pour analyses (pureté 99,5%) PANREAC ;
- Fluorure de sodium (NaF) R.P. NORMAPUR (pureté 99,7% à 100,5%).

Dosage des ions sodium

- Chlorure de sodium (NaCl) pour analyses (pureté 99,5%) PANREAC.

I.4. Méthodes de dosage

Deux types de dosage ont été utilisés :

- la méthode électrochimique par application d'électrodes spécifiques aux ions nitrates, chlorures et fluorures ;
- la photométrie de flamme pour le dosage du sodium.

I.4.1. Dosage par méthodes électrochimiques

Ce sont toutes les méthodes basées sur la mesure du potentiel à l'aide d'un système d'électrodes et d'un potentiomètre. Le potentiel à l'électrode indicatrice est mesuré par rapport à une électrode de référence [44].

La mesure de la concentration d'un analyte est fondée sur le fait qu'en immergeant une électrode dans le milieu, le transfert des électrons vers une autre solution est possible. L'électrode qui répond directement aux activités de l'analyte est appelée électrode indicatrice. La seconde solution est contenue dans une électrode de référence reliée à la solution d'analyte par un pont salin.

I.4.1.1. Préparation de l'échantillon

Avant le début de chaque manipulation, la pastèque est soigneusement lavée, puis rincée à l'eau distillée. Elle est découpée à l'aide d'un couteau propre puis, 400 g de chair débarrassée de graines sont prélevés et réduits en bouillie homogène grâce à un mixeur. Un jus est ensuite obtenu après filtration sous vide. C'est le filtrat ou le jus obtenu (cf. Annexe 6) qui constitue l'échantillon à étudier. Pour chaque manipulation, 25 ml de jus sont prélevés.

I.4.1.2. Préparation des différentes solutions

Un dosage implique un étalonnage préalable, la mesure consistant à comparer la valeur de la solution inconnue par rapport à une droite d'étalonnage établie avec des concentrations connues de l'espèce à mesurer. Dans cette opération, la solution inconnue ne subit aucune modification de composition, l'électrolyte y est introduit simplement pour mesurer le potentiel [44].

Pour tous les dosages effectués, des courbes d'étalonnage ont été établies à partir de différentes dilutions.

I.4.1.3. Dosage des ions nitrates

a) Préparation des solutions étalons

La solution mère A est obtenue à partir de 1,44 g de nitrate de potassium dissous dans une fiole jaugée de 1000 ml avec de l'eau distillée. Elle correspond à une concentration de 0,885 g/L de nitrates.

Les solutions filles numérotées de 1 à 4 correspondent respectivement aux dilutions suivantes :

- solution fille 1 à 0,443 g/L de nitrates : prendre 50 ml de la solution mère A puis compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille 2 à 0,2215 g/L de nitrates : prendre 25 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;

- solution fille **3** à 0,88 g/L de nitrates : prendre 10 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille **4** à 0,44 g/L de nitrates : prendre 5 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

b) Préparation de la solution de référence

Le potentiel de l'électrode de référence ne doit en aucun cas varier pendant la mesure. L'électrode est formée d'un équilibre entre éléments chimiques sous différents états de la matière (métal, sel, gaz, solution aqueuse). Pour que le potentiel soit fixé, les composants sont saturés. Ainsi les concentrations sont constantes (à température constante), et le potentiel défini par l'équation de Nernst reste constant. Toutefois le potentiel d'une électrode de référence varie avec la température, car celle-ci intervient dans le pouvoir de solubilité des ions au sein de l'électrode et déplace l'équilibre chimique [45].

Pour le dosage des nitrates, la solution de référence est constituée par une solution de chlorure de potassium saturée : le chlorure de potassium a été versé jusqu'à saturation dans environ 25 ml d'eau distillée puis l'électrode de référence a été remplie.

c) Préparation de la solution TISAB (Total Ionic Strength Adjustment Buffer)

L'ajout d'un tampon TISAB permet d'augmenter la force ionique de la solution et de la maintenir à un niveau stable. Ceci permet une corrélation linéaire entre le logarithme de la concentration des ions à analyser et la tension mesurée. En ajoutant également le tampon TISAB pour les échantillons à partir de laquelle l'équipement potentiométrique est calibré, la corrélation linéaire peut être utilisée pour calculer la concentration des ions à analyser dans la solution. De plus, la solution TISAB masque essentiellement les interférences de la plupart des produits chimiques dans la solution à analyser et donc augmente la précision de la lecture [44 ; 45].

Chaque dosage utilise une solution tampon TISAB spécifique. Pour le dosage des nitrates, la solution TISAB est une solution de sulfate d'ammonium 2M préparée avec de l'eau distillée.

I.4.1.4. Dosage des ions chlorures

a) Préparation des solutions étalons

Le même procédé a été appliqué pour la préparation des solutions étalons des ions nitrates que pour les ions chlorures.

La solution mère A est obtenue à partir de 0,663 g de chlorure de sodium dissous dans une fiole jaugée de 500 ml avec de l'eau distillée. Elle correspond à une concentration de 0,76 g/L de chlorures.

Les solutions filles numérotées de 1 à 4 correspondent respectivement aux dilutions suivantes :

- solution fille 1 à 0,38 g/L de chlorures : prendre 50 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille 2 à 0,19 g/L de chlorures : prendre 25 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille 3 à 0,076 g/L de chlorures : prendre 10 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille 4 à 0,038 g/L de chlorures : prendre 5 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

b) Préparation de la solution de référence

Le dosage des ions chlorures nécessite d'utiliser comme solution de référence, une solution de nitrate de potassium 1M soit 5,05 g de KNO_3 dissous dans 50 ml d'eau distillée.

c) Préparation de la solution TISAB

La solution TISAB est obtenue à partir de 42,5 g de nitrate d'ammonium à compléter avec de l'eau distillée dans une fiole de 100 ml.

I.4.1.5. Dosage des ions fluorures

a) Préparation des solutions étalons

La solution mère A est obtenue à partir de 0,221 g de chlorure de sodium dissous dans une fiole jaugée de 1000 ml avec de l'eau distillée. Elle correspond à une concentration de 100 mg de fluorures par litre.

Les solutions filles numérotées de 1 à 4 correspondent respectivement aux dilutions suivantes :

- solution fille **1** à 50 mg/L de fluorures : prendre 50 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille **2** à 25 mg/L de fluorures : prendre 25 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille **3** à 10 mg/L de fluorures : prendre 10 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille **4** à 5 mg/L de fluorures : prendre 5 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

b) Préparation de la solution de référence

La solution de référence pour le dosage des ions fluorures est obtenue à partir de 5,05 g chlorure de potassium dissous dans 50 ml d'eau distillée.

c) Préparation de la solution TISAB

La solution TISAB est constituée de 14,7 g de citrate de sodium trisodique et 29,25 g de chlorure de sodium à dissoudre dans 500 ml d'eau distillée. Une solution de 0,5 g d'acide citrique dans 40 ml d'eau distillée est utilisée pour ajuster la solution préparée à un pH de 5,5.

I.4.1.6. Protocole commun de dosage des ions nitrates, chlorures et fluorures

Dans un bécher de 150 ml, a été introduit à l'aide d'une pipette, 25 ml de la solution de pastèque (cf. Annexe 6) à analyser à laquelle 0,5 ml de solution TISAB a été ajouté.

L'électrode de référence est remplie de la solution saturée qui convient au type d'ion à doser puis soigneusement rebouchée.

L'électrode spécifique, a été soigneusement lavée avec de l'eau distillée et séchée avec du papier filtre. Elle a été introduite dans la solution de pastèque à analyser. Le dosage a été effectué sous agitation magnétique douce. La lecture du potentiel a été faite après 5 minutes d'attente correspondant à 2 minutes d'agitation plus 3 minutes après arrêt de l'agitation. Après chaque lecture, les électrodes sont bien rincées avec de l'eau distillée puis séchées avec du papier filtre.

Ce procédé a été effectué pour chaque solution de la gamme d'étalonnage et pour chaque échantillon à analyser. Chaque solution a été mesurée 3 fois et la moyenne des mesures a été calculée ainsi que l'écart-type.

I.4.2. Dosage du sodium par photométrie de flamme

Le dosage du sodium a été réalisé par photométrie de flamme.

Comme pour les dosages par application des électrodes spécifiques, la température de l'enceinte a été maintenue constante à 20°C.

I.4.2.1. Préparation des solutions étalons

Il s'agit du même procédé que pour la préparation des solutions-étalons des dosages électrochimiques.

La solution mère A, a été obtenue à partir de 0,634 g de chlorure de sodium dissout dans une fiole jaugée de 500 ml avec de l'eau distillée soit une concentration de 0,5 g de sodium par litre.

Les solutions filles numérotées de 1 à 4 correspondent respectivement aux dilutions suivantes :

- solution fille **1** à 50 mg/L d'ions sodium : prendre 50 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille **2** à 25 mg/L d'ions sodium : prendre 25 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille **3** à 10 mg/L d'ions sodium : prendre 10 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée ;
- solution fille **4** à 5 mg/L d'ions sodium : prendre 5 ml de la solution mère A à compléter à 100 ml avec de l'eau distillée.

I.4.2.2. Mode opératoire

Le photomètre de flamme a été calibré de sorte que les valeurs de l'intensité soient comprises entre 0 mA et 95 mA.

La lecture des solutions étalons a été faite par ordre croissant avant d'effectuer celle des échantillons.

Les résultats obtenus ont permis de tracer des courbes d'étalonnage. Ensuite, les concentrations des différents échantillons de pastèque ont été déterminées à partir de ces courbes d'étalonnage.

II. RESULTATS

II.1. Résultats des dosages par électrodes spécifiques

Les droites d'étalonnage sont obtenues à partir du logiciel ORIGIN7.0.

Elles permettent le calcul des différentes concentrations à l'aide de l'équation de la droite d'étalonnage : $Y = A + BX$

Avec Y = potentiel E en mV ; A = ordonnée à l'origine ; B = pente de la droite

X = logarithme népérien de la concentration de l'élément à doser

II.1.1. Dosage des nitrates

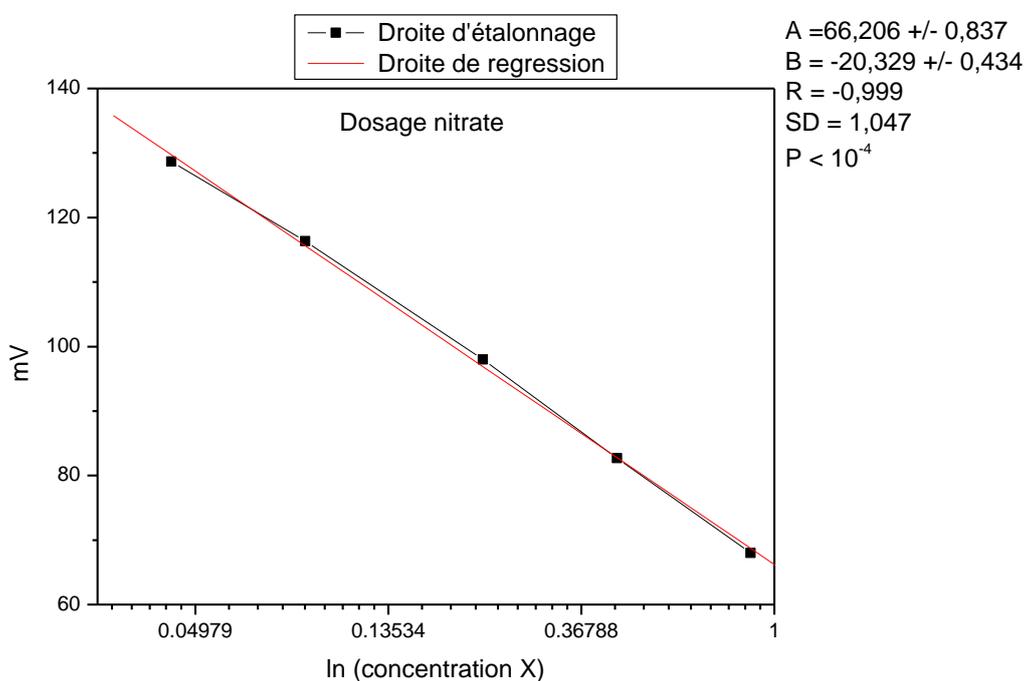
Les résultats du dosage des nitrates ont été consignés dans les tableaux suivants (cf. Tableaux III, IV, V, VI). Tout d'abord, les potentiels ont été mesurés à partir des solutions-étalons afin de tracer la courbe d'étalonnage. Ensuite, les concentrations proprement dites des échantillons ont été déterminées à l'aide de cette courbe (cf. Figure 8).

Tableau III: Potentiels (en mV) obtenus à partir des solutions-étalons

Solution étalon	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne M	Ecart-type
A	67	71	66	68	2,65
1	82	85	81	82,87	2,08
2	97	101	96	98	2,65
3	115	118	116	116,33	1,53
4	129	128	129	128,67	0,58
Eau distillée	165	160	168	164,33	4,04

Tableau IV: Concentrations (en g/L) en nitrates des solutions-étalons

Solution étalon	A	1	2	3	4	Eau distillée
Moyenne	68	82,87	98	116,33	128,67	164,33
M (mV)						
Concentration	0,916	0,445	0,209	0,085	0,046	0,008
Nitrates (g/L)						



R=coefficient de corrélation ; SD=Déviatiion standard ; P = probabilité critique.

Figure 8: Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions nitrates

Tableau V: Potentiels (en mV) obtenus à partir des échantillons

Echantillon	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne	Ecart-type
Rufisque	106,0	104	85	98,33	11,590
Castor	97,0	93	94	94,67	2,082
Tilène	103,0	102	103	102,67	0,577

Tableau VI: Concentrations (en g/L) en nitrates des échantillons

Echantillon	Rufisque	Castor	Tilène
Moyenne M (mV)	98,33	94,67	102,67
Concentration Nitrates (g/L)	0,21	0,25	0,17

II.1.2. Dosage des ions Fluorures

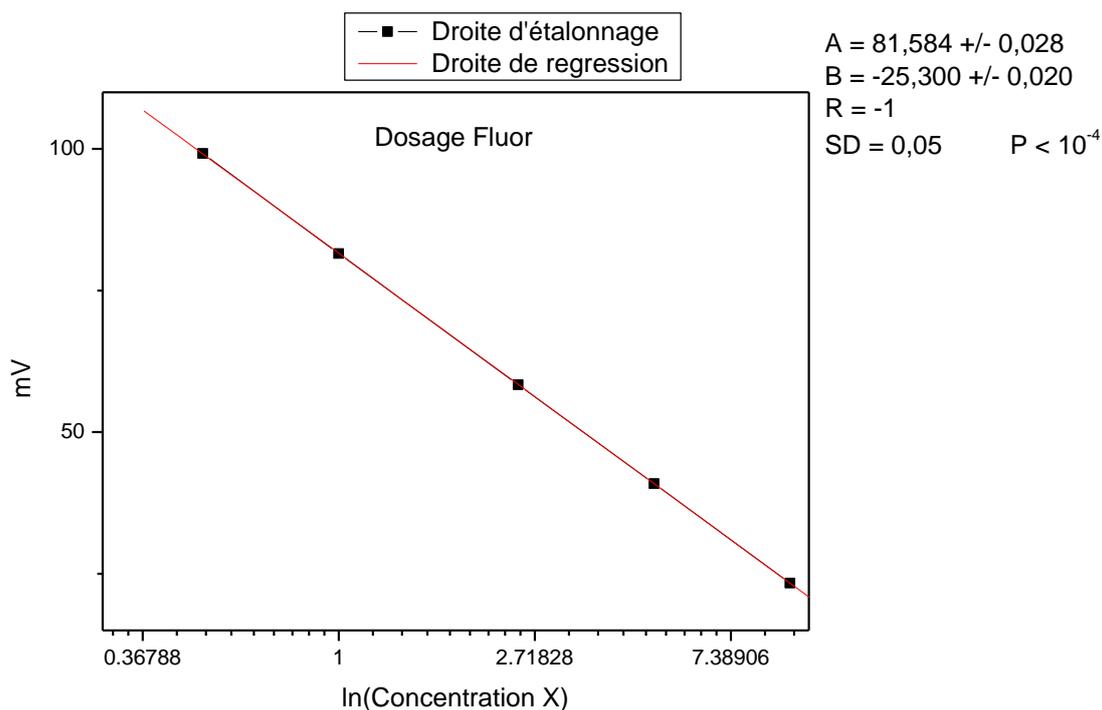
Les résultats du dosage des fluorures ont été consignés dans les tableaux suivants (cf. Tableaux VII, VIII, IX, X). Tout d'abord, les potentiels ont été mesurés à partir des solutions-étalons afin de tracer la courbe d'étalonnage. Ensuite, les concentrations proprement dites des échantillons ont été déterminées à l'aide de cette courbe (cf. Figure 9).

Tableau VII: Potentiels (en mV) obtenus à partir des solutions étalons

Solution étalon	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne M	Ecart-type
A	21,00	23,90	25,10	23,33	2,11
1	38,30	41,60	42,80	40,90	2,33
2	55,90	58,90	60,30	58,37	2,25
3	78,80	81,90	83,90	81,53	2,57
4	96,10	99,80	101,60	99,17	2,80
Eau distillée	231,9	203,3	213,90	216,37	14,46

Tableau VIII: Concentrations (en g/L) d'ions fluorures dans les solutions étalons

Solution étalon	A	1	2	3	4	Eau distillée
Moyenne M (mV)	23,33	40,90	58,37	81,53	99,17	216,37
Concentration fluorures (g/L)	9,998	4,993	2,503	1,002	0,0499	0,005



R=coefficient de corrélation ; SD=Déviatiion standard ; P = probabilité critique.

Figure 9: Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions fluorures

Tableau IX: Potentiels (en mV) obtenus à partir des échantillons

Echantillon	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne	Ecart-type
Rufisque	210,9	210,7	210	210,53	0,473
Castor	199,5	204,1	207,9	203,83	4,206
Tilène	206,0	210,1	207,3	207,80	2,095

Tableau X: Concentrations (en g/L) en ions fluorures des échantillons

Echantillon	Rufisque	Castor	Tilène
Moyenne M (mV)	210,53	203,83	207,80
Concentration fluorures (g/L)	0,006	0,008	0,007

II.1.3. Dosage des ions chlorures

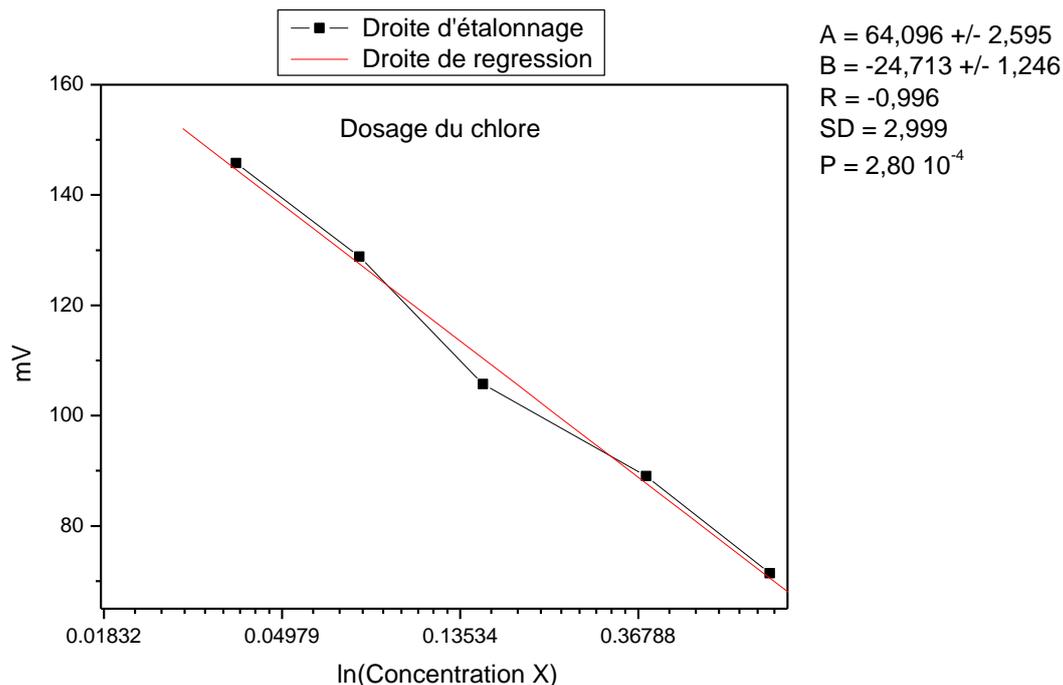
Les résultats du dosage des chlorures ont été consignés dans les tableaux suivants (cf. Tableaux XI, XII, XIII, XIV). Tout d'abord, les potentiels ont été mesurés à partir des solutions-étalons afin de tracer la courbe d'étalonnage. Ensuite, les concentrations proprement dites des échantillons ont été déterminées à l'aide de cette courbe (cf. Figure 10).

Tableau XI: Potentiels (en mV) obtenus à partir des solutions étalons

Solution étalon	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne M	Ecart-type
A	70,7	71,2	72,3	71,4	0,82
1	88,4	88,8	89,9	89,03	0,78
2	106,2	105,7	105,3	105,73	0,45
3	128,2	128,9	129,4	128,83	0,60
4	144,7	145,7	146,9	145,77	1,10
Eau distillée	226,4	229,6	223,2	226,40	3,20

Tableau XII: Concentrations (en g/L) en ions chlorures des solutions étalons

Solution étalon	A	1	2	3	4	Eau distillée
Moyenne M (mV)	71,4	89,03	105,73	128,83	145,77	226,40
Concentration chlorures (g/L)	0,744	0,365	0,185	0,073	0,037	0,001



R=coefficient de corrélation ; SD=Déviatiion standard ; P = probabilité critique.

Figure 10: Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions chlorures

Tableau XIII: Potentiels (en mV) obtenus à partir des échantillons

Echantillon	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne	Ecart-type
Rufisque	119,6	121,2	123,6	121,47	2,013
Castor	148,7	146,4	144,9	146,67	1,914
Tilène	116,1	115,4	115,7	115,73	0,351

Tableau XIV: Concentrations (en g/L) en ions chlorures des échantillons

Echantillon	Rufisque	Castor	Tilène
Moyenne M (mV)	121,47	146,67	115,73
Concentration Chlorures (g/L)	0,10	0,04	0,12

II.2. Résultats du dosage du sodium par photométrie de flamme

Les résultats du dosage du sodium ont été consignés dans les tableaux suivants (cf. Tableaux XV, XVI, XVII, XVIII). Tout d'abord, les potentiels ont été mesurés à partir des solutions-étalons afin de tracer la courbe d'étalonnage. Ensuite, les concentrations proprement dites des échantillons ont été déterminées à l'aide de cette courbe (cf. Figure 11).

Tableau XV: Intensités de courant (en mA) obtenues à partir des solutions étalons

Solution étalon	Mesure 1	Mesure 2	Mesure 3	Moyenne M	Ecart-type
A	95	92	95	94	2
1	74	73	74	73,67	1
2	57	56	57	56,67	1
3	38	37	38	37,67	1
4	27	27	27	27	0
Eau distillée	0	0	0	0	0

Tableau XVI: Concentrations (en g/L) en sodium des solutions-étalons

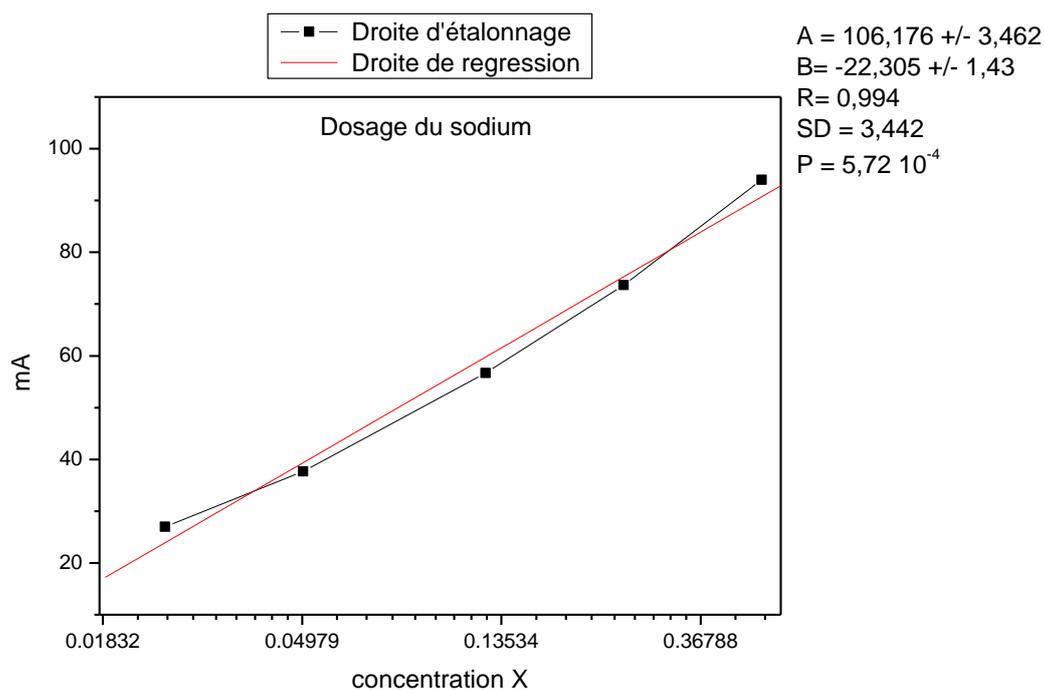
Solution étalon	A	1	2	3	4	Eau distillée
Moyenne M (mA)	94,00	73,67	56,67	37,67	27,00	0
Concentration sodium (g/L)	0,58	0,23	0,11	0,05	0,03	0,01

Tableau XVII: Intensités de courant (en mA) obtenues à partir des échantillons

Echantillon	Mesure 1	Mesure 2	Moyenne M	Ecart-type
Rufisque	27	25	26,00	1,414
Castor	24	25	24,50	0,707
Tilène	25	24	24,50	0,707

Tableau XVIII: Concentrations (en g/L) en ions sodium des échantillons

Echantillon	Rufisque	Castor	Tilène
Moyenne M (mA)	26	24,50	24,50
Concentration ions sodium (g/L)	0,027	0,026	0,026



R=coefficient de corrélation ; SD=Déviati on standard ; P = probabilité critique.

Figure 11: Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions sodium

III. DISCUSSIONS

Les dosages des nitrates, des fluorures et des chlorures ont été effectués par une méthode électrochimique utilisant des électrodes spécifiques. C'est une méthode nécessitant beaucoup de précautions de la part du manipulateur du fait de la fragilité de l'appareillage et d'une trop grande sensibilité des électrodes à certaines variations notamment de température, du pH, de la présence d'agents complexants, etc [22].

Pour une plus grande précision et une meilleure fiabilité, nous avons travaillé sur un seul échantillon de pastèque par jour pour un seul type d'ion et chaque échantillon a été mesuré trois fois.

Le dosage des nitrates (Tableaux III, IV, V, VI et représentés par la figure 12):

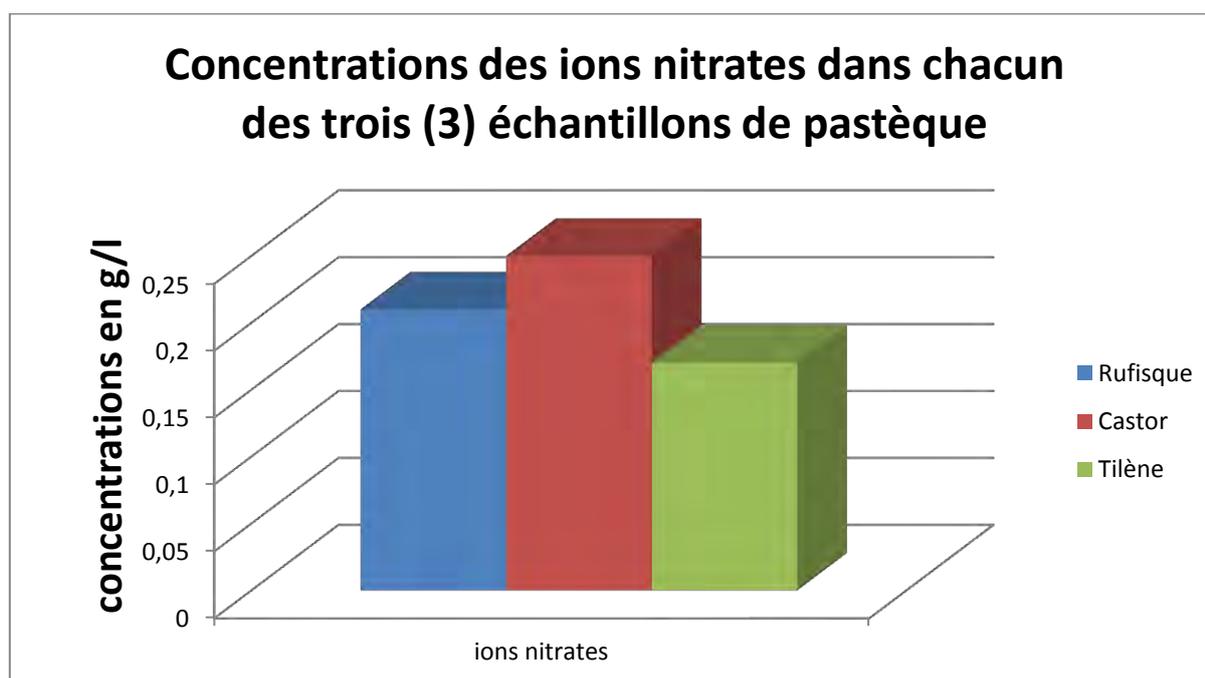


Figure 12: Concentrations des ions nitrates dans chaque échantillon de pastèque

Les résultats montrent des concentrations en nitrates de 210 mg/L, 250 mg/L, et 170 mg/L respectivement pour les échantillons de Rufisque, Castors et de Tilène.

La JECFA qui est une association d'experts de la FAO et de l'Organisation Mondiale pour la Santé (OMS), recommande de ne pas dépasser pour un adulte, une dose journalière admissible (DJA) de 3,65 mg/kg/Jr de nitrates. Pour un adulte de 70 kg, cela correspond à 255 mg de nitrates par jour [46].

L'OMS estime entre 120 et 300 mg la dose journalière ingérée quotidiennement par un adulte Européen.

La DJA fixée par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (EPA) est fixée à environ 7,1 mg/kg/Jr, soit 497 mg pour un adulte de 70 kg [46].

Pour les trois échantillons, les concentrations en nitrates sont inférieures aux DJA préconisées par l'OMS et l'EPA. Il faudrait remarquer toutefois, que les DJA prennent en compte tous les nitrates apportés par l'alimentation et qui sont de diverses origines : l'eau de boisson, les fruits, les légumes, le pain, les produits laitiers, les charcuteries.

La teneur en nitrates pouvant aller jusqu'à 2000 mg pour certains légumes (exemple la laitue), la DJA des nitrates peut donc être rapidement atteinte selon la qualité de l'alimentation et de l'eau de boisson. Les nitrates ne sont normalement pas dangereux, cependant la réduction des nitrates en nitrites est néfaste pour la santé, surtout pour les nourrissons qui ont leur système digestif immature. De plus le pH dans l'estomac du nourrisson est plus élevé que celui d'un adulte car les sécrétions gastriques acides sont plus faibles durant les premiers mois de la vie. Ce pH élevé semblerait permettre un développement plus aisé des bactéries ayant une activité nitrate réductase [46].

Ainsi lorsqu'il y a ingestion d'une forte quantité de nitrates dans des conditions favorisant sa conversion en nitrites, la méthémoglobine s'accumule. La méthémoglobinémie est due à la conversion du fer ferreux Fe^{2+} de l'hémoglobine en fer ferrique Fe^{3+} . Cela peut conduire à une anémie sévère.

L'enfant développe alors une coloration bleue de la peau qui débute par les lèvres, puis les bouts des doigts, et peut éventuellement s'étendre à l'ensemble du corps [46].

De plus des études ont montré que les nitrates, comme les phosphates sont de puissants eutrophisants, et en tant que tels considérés comme des polluants de l'environnement au-delà des doses normalement trouvées dans la nature. Ces doses varient suivant les zones [47].

Certains effets des nitrates sur la santé humaine ou d'autres mammifères sont encore à l'étude. Cependant, les nitrates font partie des perturbateurs endocriniens en tant que molécules induisant le goitre [47]. Les nitrates interagissent en effet avec la thyroïde en freinant la capacité de cette glande à capter l'iode qui lui est nécessaire. Ces effets sont aussi notés avec les thiocyanates et plus encore les perchlorates qui peuvent développer des effets cumulatifs ou synergiques avec les nitrates [32].

Le dosage des fluorures (tableaux VII, VIII, IX, X et la figure 13) montrent des concentrations de 6 mg/L, 8 mg/L, 7 mg/L respectivement pour les trois échantillons (Rufisque, Castors et Tilène). La dose journalière recommandée par l'OMS est de 0,05 mg/kg soit 3,5 mg pour un adulte de 70 kg. Le risque de fluorose existe en cas de DJA supérieure aux doses recommandées. La dose journalière pouvant entraîner un risque de fluorose est de 0,1 mg/kg, soit 7 mg/jr pour un individu de 70 kg. Les trois échantillons étudiés ont des concentrations variant entre 6 mg/L et 8 mg/L de fluor, ce qui pourrait engendrer un risque de fluorose.

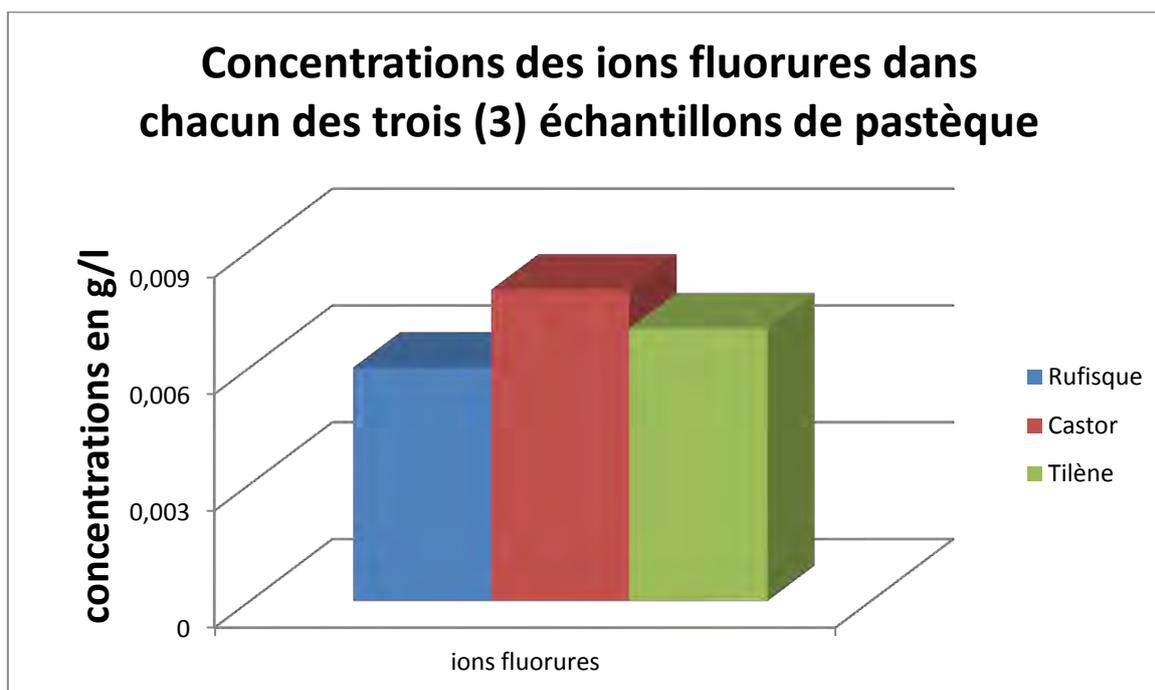


Figure 13: Concentrations des ions fluorures dans chaque échantillon de pastèque

La fluorose dentaire (cf. Annexe 2) apparaît après plusieurs mois ou plusieurs années de consommation des taux de fluor supérieurs à la normale.

C'est une pathologie qui résulte d'un apport excessif en fluor, essentiellement pendant la période de développement des dents (généralement entre la naissance et l'âge de 6 à 8 ans). Les concentrations excessives de fluorures ingérées perturbent le fonctionnement des cellules responsables de la formation de l'émail. Ces cellules, appelées améloblastes, ne produisent pas de l'émail proprement en présence de fluor. La gravité de la fluorose dentaire va de très léger à grave en fonction de l'ampleur de l'exposition au fluor durant la période de développement des dents. Plus l'intoxication au fluor a été forte durant la phase de minéralisation des dents, plus les symptômes seront visibles. Ils vont de quelques petites taches blanches à des marbrures marron sur l'émail des dents. Ces atteintes sont irréversibles, même lorsque l'exposition excessive aux fluorures prend fin. Le dentiste peut toutefois les dissimuler grâce à des

collages de matériaux sur les dents tachetées. Elle est généralement considérée comme un problème esthétique.

Lorsque la sévérité de la fluorose augmente, les couches les plus profondes sont touchées pouvant ainsi conduire à un mal de dents et réduire la capacité de mastication.

La consommation excessive de fluor à un taux de 200 $\mu\text{g}/\text{kg}/\text{jr}$, soit 14 mg pour un adulte de 70 kg peut être à l'origine de fluorose osseuse (cf. Annexe 3 et Annexe 4). La fluorose osseuse est un état évolutif ne menant pas au décès. Les os augmentent de densité et deviennent de plus en plus fragiles. La fluorose osseuse peut être réversible selon l'ampleur des remaniements osseux qui se produisent. Dans les cas les moins graves, elle peut se manifester par des symptômes comme des douleurs et des raideurs dans les articulations. Les cas les plus graves se manifestent par une réduction de l'amplitude des mouvements, des déformations du squelette et l'accroissement des risques de fracture. Les symptômes les plus sévères tendent à toucher la colonne vertébrale dans les parties inférieures du corps. L'âge, les déficiences nutritionnelles, l'insuffisance rénale, le remodelage osseux ainsi que la dose et la durée de l'exposition aux fluorures peuvent jouer un rôle dans l'apparition de la maladie.

Cependant, les fluorures sont aussi importants pour la santé dentaire. Ils agissent sur la minéralisation de la dent et ont un effet antibactérien qui protège de la carie dentaire (cf. tableau II).

Les fluorures sont naturellement présents dans les aliments (le thé est riche en fluorures) [48 ; 10 ; 29], l'eau potable et les produits d'hygiène dentaire comme la pâte dentifrice, les rince-bouches et les suppléments fluorures, ainsi que les gels et les vernis dentaires appliqués par les professionnels. Ainsi il serait primordial de tenir compte de tous ces apports, afin de voir dans quelle mesure rester dans les limites de la DJA.

Les résultats du dosage des chlorures (tableaux XI, XII, XIII, XIV et figure 14) révèlent des concentrations en chlorures de 100 mg/L, 40 mg/L et 120 mg/L respectivement pour les trois échantillons (Rufisque, Castors, et Tilène). Le taux en chlorures de l'échantillon de Castor est bas par rapport aux taux des deux autres échantillons. D'après l'étude bibliographique, il n'existe pas de normes en chlorures qui soient formulées de façon exacte. Les chlorures sont souvent en corrélation avec le sodium dans le chlorure de sodium (NaCl). Les besoins journaliers recommandés pour un adulte sont de l'ordre de 1 à 2 g par jour [12]. Tous les échantillons ont des concentrations en chlorures au moins huit fois inférieures aux besoins journaliers.

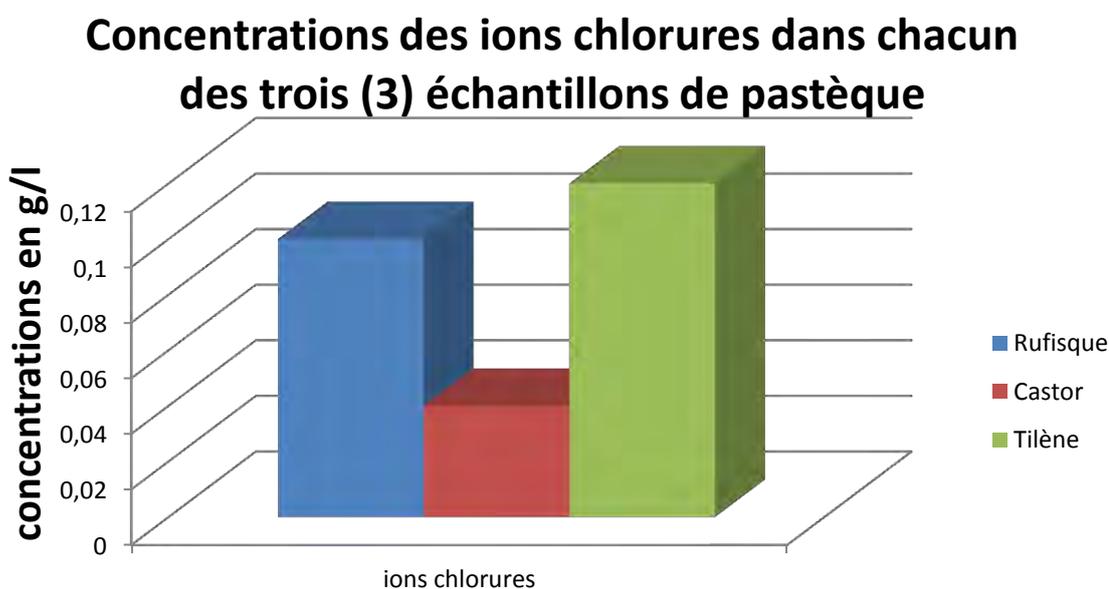


Figure 14: Concentrations des ions chlorures dans chaque échantillon de pastèque

La carence en chlorure est rare, car tous les aliments en contiennent et garantissent un apport suffisant. A cause de vomissements et de diarrhées répétées, l'organisme peut perdre son chlore, provoquant des crampes musculaires et une grande fatigue [51].

Toutefois l'excès en chlore est nuisible à la santé. Le chlorure en excès est destructeur de la vitamine E, et de la flore bactérienne intestinale. Il irrite le système respiratoire [38].

Le dosage du sodium a été effectué par la photométrie de flamme. Les résultats du dosage sont consignés dans les tableaux XV, XVI, XVII, XVIII représentés par la figure 15, nous donne des concentrations de 27 mg/L, 26 mg/L, 26 mg/L respectivement pour les trois (3) échantillons (Rufisque, Castor, Tilène). Les trois (3) échantillons ont à peu près les mêmes concentrations en sodium.

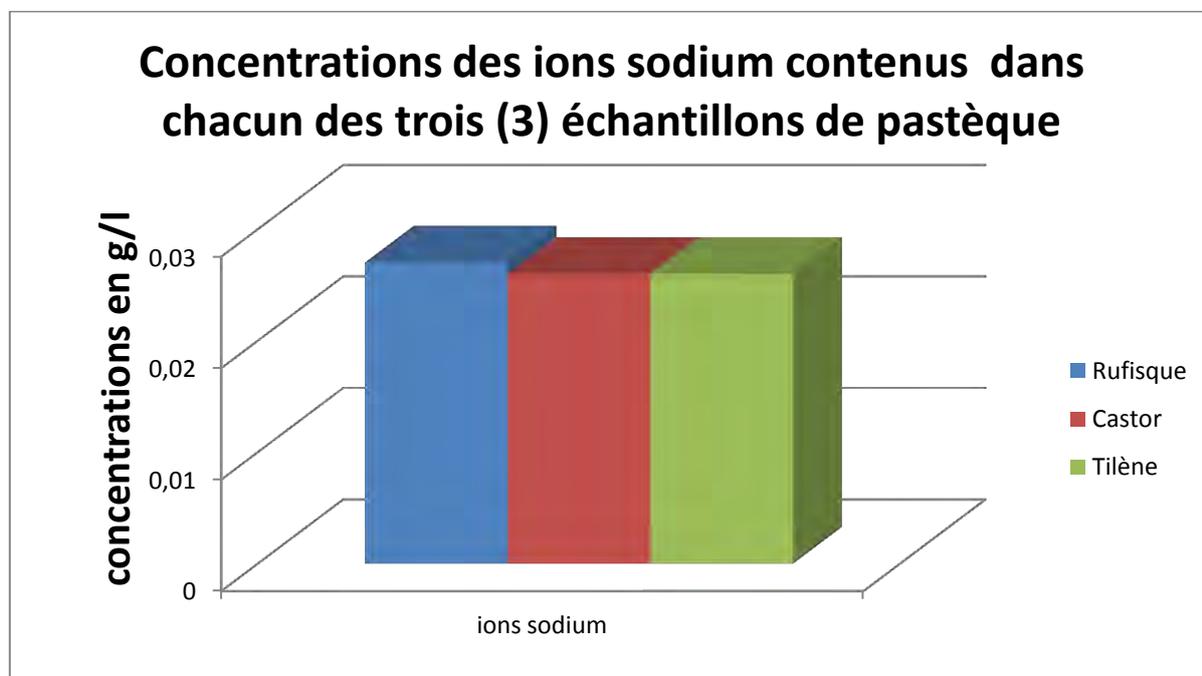


Figure 15: Concentrations des ions sodium dans chaque échantillon de pastèque

L'apport quotidien en sodium varie entre 1 à 2 g [11]. Une étude effectuée au Canada [49], donne des informations sur les concentrations quotidiennes en sodium selon l'âge (voir tableau XIX).

Les teneurs des trois échantillons en sodium sont nettement inférieures aux apports recommandés.

Tableau XIX : Apport quotidien suffisant et maximal tolérable de sodium [49]

Population	Apport suffisant (AS) de sodium	Apport maximal tolérable (AMT) de sodium
Bébé de 0 à 6 mois	120 mg par jour	Aucune donnée
Bébé de 7 à 12 mois	370 mg par jour	Aucune donnée
Enfant de 1 à 3 ans	1 000 mg par jour	1 500 mg par jour
Enfant de 4 à 8 ans	1 200 mg par jour	1 900 mg par jour
Adolescent de 9 à 13 ans	1 500 mg par jour	2 200 mg par jour
Adulte de 14 à 50 ans	1 500 mg par jour	2 300 mg par jour
Adulte de 51 à 70 ans	1 300 mg par jour	
Adulte de plus de 70 ans	1 200 mg par jour	

Le manque de sodium n'est possible que dans des circonstances anormales: diarrhées, vomissements, transpiration excessive, insuffisance surrénale aiguë, néphrite chronique, prescription d'un régime strictement sans sel avec des diurétiques. Les symptômes qui en découlent sont une hydratation excessive des cellules avec en parallèle une déshydratation des liquides extracellulaires [38]...

L'excès de consommation de sodium n'est pas sans effets sur la santé. Une diète riche en sodium a des répercussions importantes sur le système

cardiovasculaire. Il peut provoquer ou accentuer des maladies comme l'hypertension artérielle ou une insuffisance cardiaque ou rénale [38].

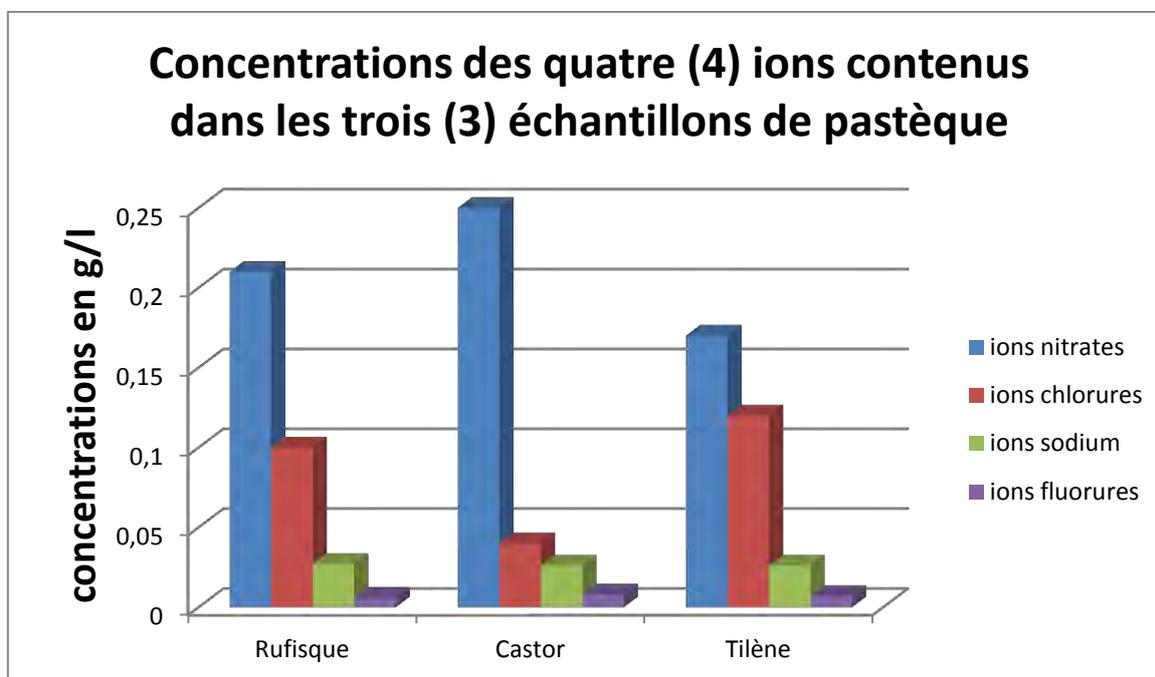


Figure 16: Récapitulatif des concentrations des quatre (4) ions contenus dans les trois (3) échantillons de pastèque

En somme, les résultats de dosage des quatre ions étudiés diffèrent en fonction de chaque échantillon. Cette différence de concentration des ions dans les trois échantillons peut être liée à différents facteurs:

- la nature des sols (la salinité) ;
- l'utilisation d'éléments fertilisants (les engrais) ;
- l'utilisation des pesticides.

Pour les nitrates, leur teneur dans les végétaux est influencée par l'azote disponible dans le sol ou apporté par fertilisation. Cette teneur dépend de la variété cultivée et des conditions de croissance incluant la saison. En effet, les nitrates sont métabolisés en présence de lumière, ainsi les cultures sous serres ou en période d'hiver sont généralement plus chargées en nitrates. Cela pourrait expliquer la différence de concentration en nitrates des trois (3) échantillons.

Enfin, concernant la provenance des échantillons, les vendeurs interrogés ont affirmés que les échantillons (Rufisque, Castors et Tilène) proviendraient de Kaolack (l'une des plus grandes villes du Sénégal, située à 189 kilomètres au sud-est de Dakar). Cependant certaines pastèques consommées au Sénégal sont importées du Mali.

CONCLUSION

L'utilisation des électrodes spécifiques pour le dosage des nitrates, des fluorures et des chlorures et la photométrie de flamme pour le dosage du sodium, ont permis d'évaluer la qualité des pastèques vendues dans les marchés de la région de Dakar (Castors, Tilène et Rufisque). Les teneurs de certains ions (nitrates, chlorures, fluorures) ont été déterminées par l'utilisation des électrodes spécifiques. C'est une méthode d'analyse pratique, facile à mettre en œuvre et adaptée au dosage de ces ions. Les résultats obtenus sont assez fiables.

Pour les nitrates, les teneurs retrouvées (210 mg/L, 250 mg/L, 170 mg/L) dans la pastèque sont conformes au taux recommandé par jour, 255 mg pour un adulte de 70 kg. Il est à remarquer que la concentration en nitrates des échantillons étudiés dans les pastèques a été équivalente à la Dose Journalière Admissible (DJA), alors que les apports venant de l'alimentation peuvent se surajouter.

Pour les fluorures les taux obtenus (6 mg/L, 8 mg/L, 7 mg/L) sont nettement supérieurs au taux recommandé, 3,5 mg pour un adulte de 70 kg. Ces taux sont relativement élevés, surtout en tenant compte de l'apport fluoré de l'eau de boisson et la grande consommation du thé vert par la population sénégalaise [29 ; 30]. De là, des doses élevées de fluor pourraient être retrouvées dans l'organisme. Elles provoqueraient des fluoroses dentaires, voire plus graves, des fluoroses osseuses.

Pour les chlorures, en corrélation avec le sodium, le taux recommandé est de 1 à 2 g par jour. Tous les échantillons ont eu des concentrations inférieures aux normes (100 mg/L, 40 mg/L, 120 mg/L).

Le sodium a été dosé par la photométrie de flamme qui est une méthode de dosage pratique assez fiable [30]. Les teneurs retrouvées dans les échantillons analysés (27 mg/L, 26 mg/L, 26 mg/L) sont inférieures aux normes qui varient de 1 à 2 g/jr.

Selon les résultats de cette étude, les concentrations relativement élevées en nitrates et en fluorures peuvent avoir des conséquences nocives sur la santé en cas de consommation excessive de la pastèque.

Lors de cette étude, les bienfaits de la pastèque ont été déterminés par son activité antioxydante liée à la citrulline et son action sur l'amélioration du dysfonctionnement érectile. De plus, certaines études ont montré qu'elle avait des vertus dermatologiques à travers sa composition en carotène [50].

En perspective, des études scientifiques devraient permettre de mieux évaluer la qualité de la pastèque, de mieux préciser ses propriétés antioxydantes, et dermatologiques.

A la suite de cette étude, un certain nombre de recommandations peuvent être formulées aussi bien pour ses indications que ses contre-indications:

- Consommer environ 400 g de pastèque par jour. En effet, le Programme National de Nutrition Santé recommande de consommer chaque jour au moins cinq (5) portions (80 g minimum) de fruits ou de légumes. La portion de pastèque équivaut à 1/6 ou 1/8 de fruit (cf. annexe 5) [52] ;
- Consommer des "pastèques bio" cultivées dans de meilleures conditions pourrait être plus bénéfique pour la santé ;
- Consommer la pastèque en cas d'ulcère peptique, en cas de fièvre. Elle est diurétique, sédative et améliore la digestion. Elle est reminéralisante [53] ;
- Eviter de manger la pastèque coupée et trop longtemps exposée à l'air libre, à cause de la production d'arsenic en contact avec l'oxygène de l'air [53] ;
- La pastèque ne convient pas aux personnes qui souffrent de problèmes de foie (hyperargininémie) et de la vésicule biliaire, ainsi qu'à celles qui ont des coliques, une dyspepsie et la diarrhée [53] ;
- Eviter de manger la pastèque après le dîner [53].

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1]: BLOCK G., PATTERSON B., SUBAR A.

Fruit, vegetables, and cancer prevention: a review of the epidemiological evidence.

Nutr Cancer. University of California, Berkeley 94720. 1992; 18(1):1-29.

[2] : BHUSSRY B. R., DEMOLE V., HODGE H. C., JOLY S. S., SINGH A., TAVES D. R.

Fluor et Santé. *Effets toxiques de fortes doses de fluorures*.

Monographie de l'Organisation Mondiale de la Santé.

Chapitre 7, Genève 1972, 286p.

[3] : BRINER V., TRUNIGER B.

Perturbation du bilan sodique.

Forum Med., Suisse 2001, N°29/30, 755-759.

[4] : BURNETT A.L., LOWENSTEIN C.J., BREDT D.S., CHANG T.S., SNYDER S.H.

Nitric oxide: a physiologic mediator of penile erection.

Science, 1992, 257(5068):401-3, Baltimore, MD 21205.

[5] : BURNETT A.L., TILLMAN S.L., CHANG T.S., EPSTEIN J.I., LOWENSTEIN C.J., BREDT D.S., SNYDER S.H., WALSH P.C.

Immunohistochemical localization of nitric oxide synthase in the autonomic innervation of the human penis.

J Urol, 1993, 150(1):73-6, Baltimore, Maryland 21205.

[6] : BUZELIN J.M.

Le monoxyde d'azote : un gaz toxique pour relâcher l'urètre.

ConStat. France, 1995, 3, 4-6.

[7] : COLY M. N.

Applications d'une électrode spécifique au fluor dans le dosage de quelques échantillons de sel de cuisine et d'eau de robinet.

Thèse Pharmacie, Dakar, 2012, n°42.

[8] : COOPER D., ELRIDGE A., PETERS J.

Dietary carotenoids and lung cancer: a review of recent research.

Nutrition Rev, 1999, 57(5):133-145.

[9] : CRISTOL J.-P., BALINT, B., CANAUD, B., DAURÈS, M.-F.

Méthodes de dosage du sodium dans les liquides biologiques.

Néphrologie & Thérapeutique, France, 2007, Publié par Elsevier Masson SAS, Volume 3, Supplément 2, 104-111.

[10] : DEME I.

Dosage du sodium et chlore dans les Sérums Salés Isotoniques (SSI) vendus dans les officines et les structures hospitalières.

Thèse Pharmacie, 2009, Dakar, n°09.

[11] : DIALLO N.

Dosage du sodium et chlore dans les produits "aide culinaires" vendus au Sénégal.

Thèse Pharmacie, Dakar, 2011, n°93, 92p.

[12] : F. DESGRANDCHAMPS, L. BASTIEN

Nutrition, suppléments alimentaires et cancer de la prostate.

Progrès en urologie, France, 2010, 20, 560-565.

[13] : FAVIER J. C., IRELAND-RIPERT J., LAUSSUCQ C., FEINBERG M.

Table de composition des Fruits Exotiques, Fruits de Cueillette d'Afrique.

ORSTOM : Editions REGAL, Tome 3, Paris, 1993, p.77.

[14] : **GIOVANNUCCI E., ASCHERIO A., RIMM E.B., STAMPFER M.J.,
COLDITZ G.A., WILLETT W.C.**

Intake of carotenoids and retinol in relation to risk of prostate cancer.

J Natl Cancer Inst, Boston, MA 02115, USA, 1995, 87(23):1767-76.

[15]: **ISRA (INSTITUT SENEGALAIS DE RECHERCHES
AGRICOLE)**

C.D.H. (Centre pour le Développement de l'Horticulture)

Fiche Technique pastèque, Dakar, Sénégal, 2006.

[16]: **J.P. FARRIAUX, P. A., B. C., J. L. D., M. D., P. F., P. R.**

Le cycle de l'urée et ses anomalies. Génétique et Métabolisme.

DOIN Editeurs, Paris, 1978, 263 p.

[17] : **KRINSKY N.I.**

Overview of lycopene, carotenoids, and disease prevention.

Proc Soc Exp Biol Med, 1998, 218: 95-97, doi:10.3181/00379727-218-44273.

[18]: **LEONE A.M., WIKLUND N.P., HOKFELT T., BRUNDIN L.,
MONCADA S.**

Release of nitric oxide by nerve stimulation in the human urogenital tract.

Neuroreport, 1994.

[19] : **M. CARPENTIER, S. SAHPAZ, F. BAILLEUL**

Phytothérapie, Plantes et dysfonction érectile.

Springer-Verlag, France, 2004, Volume 2, Numéro 3, pp 66-71.

[20] : M. MANGODI N.

Electrodes spécifiques : possibilités d'utilisation dans les secteurs touchant la sante à Dakar.

Thèse Pharmacie, Dakar, 1991, n°53.

[21] : MALIKA T., ANNE-MARIE, BEGUE-SIMON

STRATÉGIES, Antioxydants.

DOI : 10.1684/med.2009.0434, Médecine, 2009.

[22] : MASNA R.

Application des électrodes spécifiques au dosage du Fluor, du chlore, et du sodium dans quelques eaux minérales.

Thèse Pharmacie, Dakar, 1993, n°1.

[23] : MCCANN SE, AMBROSONE CB, MOYSICH KB, BRASURE J, MARSHALL JR, FREUDENHEIM JL, et AL.

Intakes of selected nutrients, foods, and phytochemicals and prostate cancer risk in western New York.

Nutr Cancer, 2005.

[24]: MESSIAEN C. M.

"Techniques vivantes" collection publiée par l'agence de coopération culturelle et technique avec la collaboration du conseil international de la langue française, section agronomie tropicale.

Le potager tropical, 2-Cultures spéciales, 1975.

[25] : NEVE J.

Nutrition et stress oxydant, Modulation de l'apport alimentaire en antioxydants, Optimisation of dietary intake of anti-oxydants.

Nutrition clinique et métabolisme, 2002.

[26] : PINTA M.

Photométrie de flamme.

Extrait de Chimie Analytique, 1954, n°5, 128-130.

[27] : ROCHEFORT O.

Electrodes spécifiques, aspects pratiques dans l'industrie en laboratoire de contrôle.

Inst. De chim. Et phys. Indust. Lyon France, 1976.

[28] : SCHUDEBOOM L.J.

Nitrates et nitrites dans les denrées alimentaires.

Conseil de l'Europe, Belgique, 1993.

[29] : SY F.

Contribution à l'étude du thé vert de chine utilisé en Afrique de l'Ouest. Contrôle de quelques éléments toxicologiques et incidences sur la santé publique.

Thèse Pharm., Dakar, 1991, 3, 93p.

[30] : SYLLA R.

Dosage des ions nitrates, chlorures et fluorures par des électrodes spécifiques et du sodium par photométrie de flamme, dans les eaux filtrées et purifiées commercialisées au Sénégal.

MEMOIRE DE MASTER DE CHIMIE MOLECULAIRE, Dakar, 2013.

[31] : TACUSSEL J., PITHON F., FOMBAN J.J.

Techniques d'utilisation des électrodes spécifiques pour des applications de laboratoires.

Inst. de Chim. et Phys. Indust. Lyon France, 1976.

**[32] : TONACHERA M., PINCHERA A., DIMIDA A., FERRARINI E.,
AGRETTI P., VITTI P., SANTINI F., CRUMP K., GIBBS J.**

Relative potencies and additivity of perchlorate, thiocyanate, nitrate and iodide on the inhibition of radioactive iodide uptake by the human sodium iodide symporter.

Thyroid, 2004, 14, 1012–1019 (résumé).

[33] : TORBIERO B.

Développement de micro capteurs électrochimiques pour l'analyse en phase liquide.

Thèse, INSA, Toulouse, 2006.

[34] : TRÉMILLON B., DURAND D.

Electrochimie : Préliminaires à l'étude de l'électrolyse.

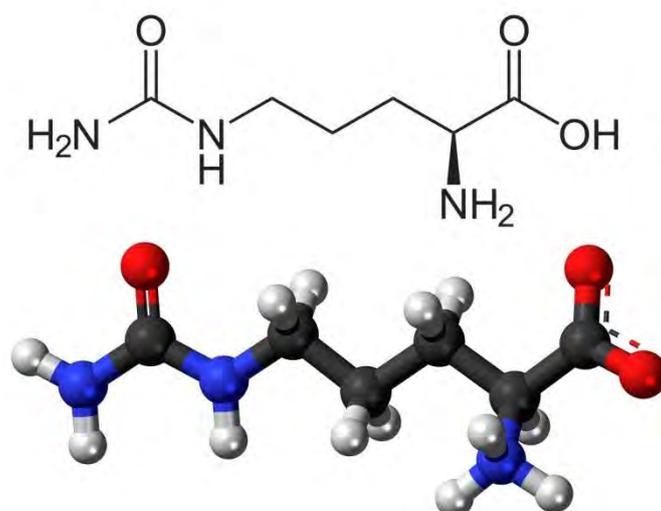
Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés. J 1 602, 1999.

WEBOGRAPHIE

- [35] : Wikipédia, l'encyclopédie libre : *Citrulline*.
Tiré de : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Citrulline>, (consulté le 12/03/2013).
- [36] : Wikipédia, l'encyclopédie libre : *Electrochimie*.
Tiré de : <http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89lectrochimie> (consulté le 10/11/2012).
- [37] : La nutrition, fruits, *pastèque*.
Tiré de : <http://www.lanutrition.fr/bien-dans-son-assiette/aliments/fruits/pasteque/les-caracteristiques-de-la-pasteque.html> (consulté le 15/01/2012).
- [38] : Les Oligo éléments, Association OLIGO 83130 - La Garde.
Tiré de : <http://oligo.ld.free.fr/> (consulté le 03/02/2012).
- [39] : NITRATES/NITRITES, Institut national de santé publique du Québec.
Tiré de : <http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/198-CartableEau/Nitrates.pdf> (consulté le 09/02/2013).
- [40] : Quelle est l'action des acides sur l'émail dentaire ? Tiré de : http://membres.multimania.fr/mpibeaussier/cahier_textes/1S/mesures_chimie/%E9mail%20dentaire.docx (consulté le 15/03/2013).
- [41] : Les effets toxiques des nitrates : étude biologique chez l'homme et chez l'animal. Tiré de : <http://www.jle.com/e-docs/00/04/31/2A/article.phtml> (consulté le 15/03/2013).
- [42] : La chimie des solutions.
Tiré de : <http://www.lachimie.fr/solutions/oxydoreduction/cellule-electrochimique.php> (consulté le 30/04/2013).
- [43] : Wikipédia, l'encyclopédie libre : *Pastèque*.
Tiré de : <http://fr.wikipedia.org/wiki/Past%C3%A8que> (consulté le 30/04/2013).
- [44] : DURAND G., 2010, « Méthodes électrochimiques. Potentiométrie », *Techniques de l'ingénieur*,
Tiré de : www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-3ath1/methodes-electrochimiques-42388210/potentiometrie-p2117/ (Consulté le 21 Décembre 2012).

- [45] : Wikipédia : Electrode de référence.
Tiré de : http://fr.wikipedia.org/wiki/Electrode_de_reference/
(Consulté le 20 Octobre 2012).
- [46] : Les nitrates : Université Paris-Sud.
Tiré de : http://www.ac-limoges.fr/physique-chimie/IMG/pdf/nitrates_universite_paris_sud.pdf (Consulté le 20 Octobre 2012).
- [47] : Wikipédia : Nitrate.
Tiré de : wikipedia.org/wiki/Nitrate (Consulté le 06 Octobre 2012).
- [48] : Institut national de santé publique du Québec, 2004 « Groupe scientifique sur l'eau. Fiche fluorures Octobre 2004. »,
Tiré de : <http://www.inspq.qc.ca/pdf/publications/198-cartableeau/Fluorures.pdf> (Consulté le 06 Octobre 2012).
- [49] : Santé Canada, vie saine ; le sodium.
Tiré de : <http://www.hc-sc.gc.ca/hl-vs/iyh-vsv/food-aliment/sodium-fra.php> (Consulté le 06 Octobre 2012).
- [50] : La pastèque, désintoxique le corps humain et embellit le visage:
Tiré de : http://www.sante-education.tg/index.php?option=com_content&view=article&id=179:1-a-pasteque-desintoxique-le-corps-humain-et-embellit-le-visage&catid=26:last-arti&Itemid=14 (Consulté le 22 Mai 2013).
- [51] : Doctissimo, Eau et nutrition.
Tiré de : <http://www.doctissimo.fr/html/nutrition/dossiers/eau/articles/13256-chlorures.htm> (Consulté le 22/06/2013).
- [52] : PASTÈQUE, Quels bienfaits ?
Tiré de : <http://sante.lefigaro.fr/mieux-etre/nutrition-aliments/pasteque/quels-bienfaits> (Consulté le 23/06/2013).
- [53] : Les bienfaits de la pastèque.
Tiré de : <http://bienfaits-des-ruits.blogspot.com/2013/02/les-bienfaits-de-la-pasteque.html> (Consulté le 23/06/2013).

ANNEXES



Annexe 1: Représentation de la L-Citrulline



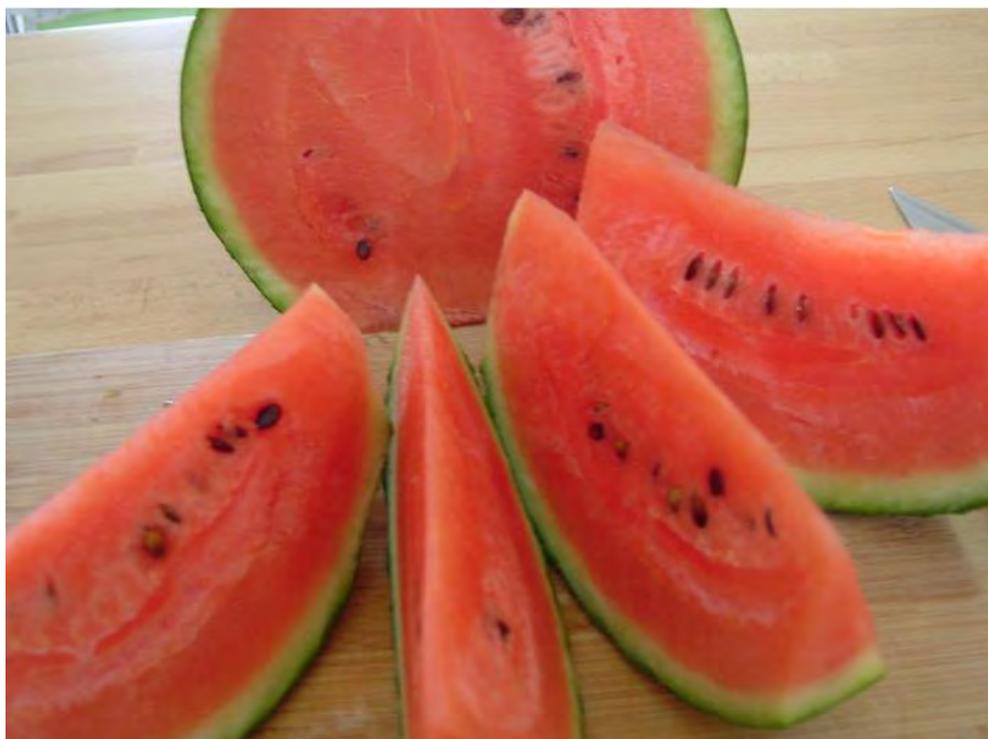
Annexe 2: Photographie d'une fluorose dentaire au Sénégal



Annexe 3: Radiographie de l'avant-bras chez un patient atteint de fluorose squelettique montrant une augmentation de la densité osseuse et des calcifications entre le radius et le cubitus



Annexe 4: Enquêté atteint de la fluorose osseuse présentant une raideur du rachis cervico-dorso-lombaire



Annexe 5: Photographie de portions de pastèques



Annexe 6: Photographie du jus de pastèque



Annexe 7: Photographie du photomètre de flamme



Annexe 8: Photographie des électrodes

SERMENT DE GALIEN

« Je jure, en présence des Maîtres de la Faculté, des conseillers de l'Ordre des Pharmaciens et de mes condisciples :

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

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

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

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

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

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

Vu:
le Président de Jury

Vu:
le Doyen

Vu et Permis d'imprimer

***Pour le Recteur, Président de l'Assemblée de l'Université Cheikh Anta Diop de
Dakar et par la délégation.***

Pr. Abdarahmane DIA

« Dosage dans la pastèque des ions chlorures, fluorures et nitrates par des électrodes spécifiques et des ions sodium par photométrie de flamme »

Résumé :

Adopter un bon régime alimentaire est bienfaisant pour tout être humain. Ainsi, la forte consommation de la pastèque par la population sénégalaise a suscité des interrogations sur la qualité de ce fruit, et ses conséquences sur la santé. C'est dans ce contexte que cette étude s'inscrit.

Il a été recherché et dosé dans la pastèque, les ions nitrates, chlorures et fluorures par des électrodes spécifiques, et les ions sodium par la photométrie de flamme.

Les résultats obtenus respectivement pour le dosage :

- des nitrates sont conformes aux Doses Journalières Admissibles mais les apports venant de l'alimentation peuvent se surajouter ;
- des fluorures sont relativement élevés par rapport au taux recommandé, en tenant compte de l'apport fluoré de l'eau de boisson et la grande consommation du thé vert par la population sénégalaise ;
- des chlorures, en corrélation avec le sodium, sont inférieurs aux normes ;
- du sodium sont inférieurs aux normes.

De ces résultats, nous convenons que la forte consommation de la pastèque peut avoir des répercussions sur l'organisme.

Pour conclure, une étude complémentaire et approfondie devrait permettre de mieux évaluer la qualité de la pastèque, de mieux préciser ses propriétés thérapeutiques.

Mots-clés : pastèque, dosage des ions, électrodes spécifiques, photométrie de flamme.