

III - RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 - Résultats :

A - Base absolue de matière sèche (m_a) :

Tableau III.1 : Résultats d'analyse de la matière sèche des échantillons

N° éch.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
m_a (g)	0,466	0,470	0,465	0,465	0,469	0,460	0,454	0,481	0,471

B - Le spectre UV-Visible du système Cu-DDTC et Zn-(HDz)₂ :

B - 1- Le spectre UV-Visible du système Zn-(HDz)₂ :

Un balayage de la zone UV-visible a été exécuté sur le spectrophotomètre (bande passante=1,5 nm). La lecture de la longueur d'onde λ_{\max} a donné la valeur de 535 nm. Le tracé obtenu pour le système en question est représenté sur la figure III.1 suivante :

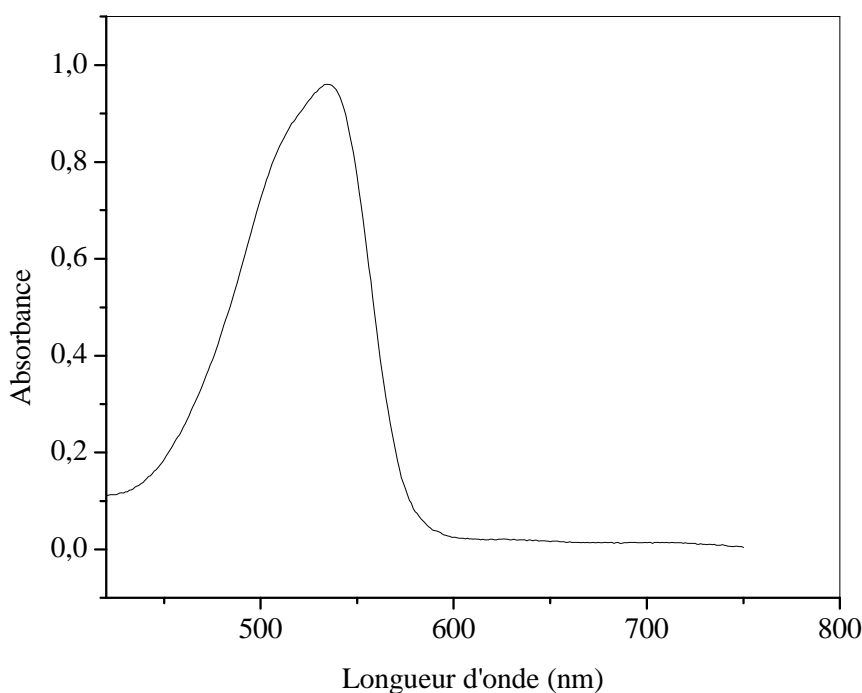


Figure III.1 : variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du système Zn-(HDz)₂

B - 2 - Le spectre UV-Visible du système Cu-DDTC :

Un balayage de la zone UV-visible a été exécuté sur le spectrophotomètre (bande passante=1,5 nm). La lecture de la longueur d'onde λ_{\max} a donné la valeur de 436 nm. Le tracé obtenu pour le système en question est représenté sur la figure III.2 suivante :

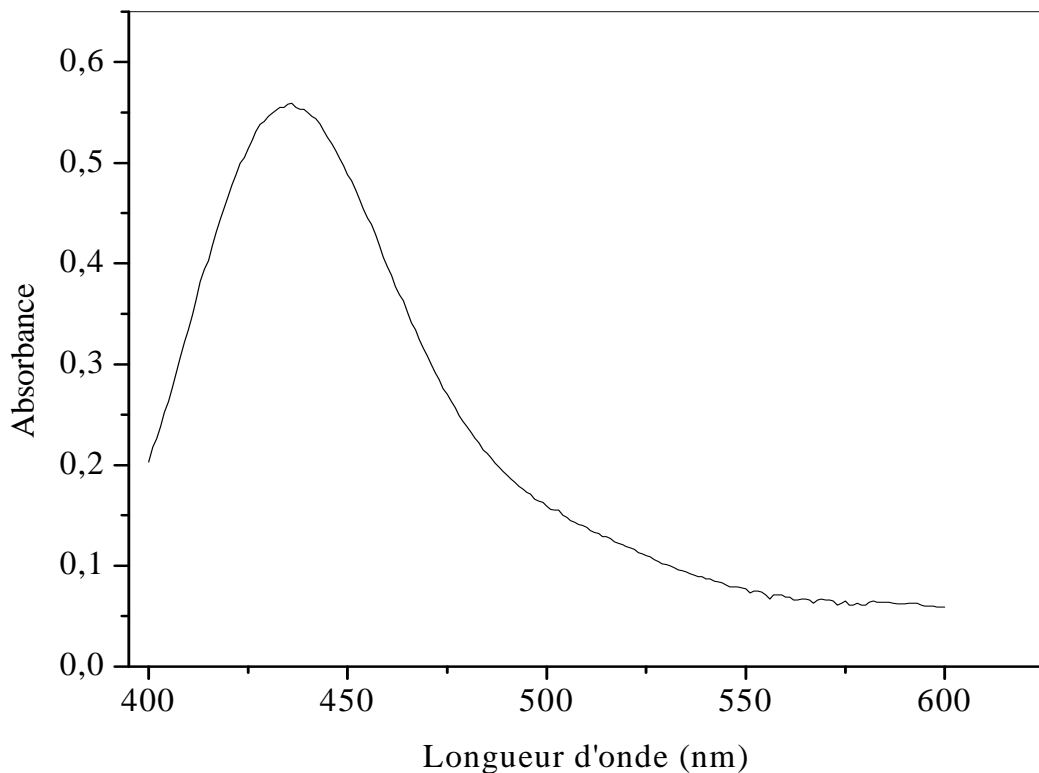


Figure III.2 : variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde du système Cu-DDTC

C - Courbe d'étalonnage du système Cu-DDTC :

Le tracé de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du cuivre est représenté sur la figure III.3 suivante :

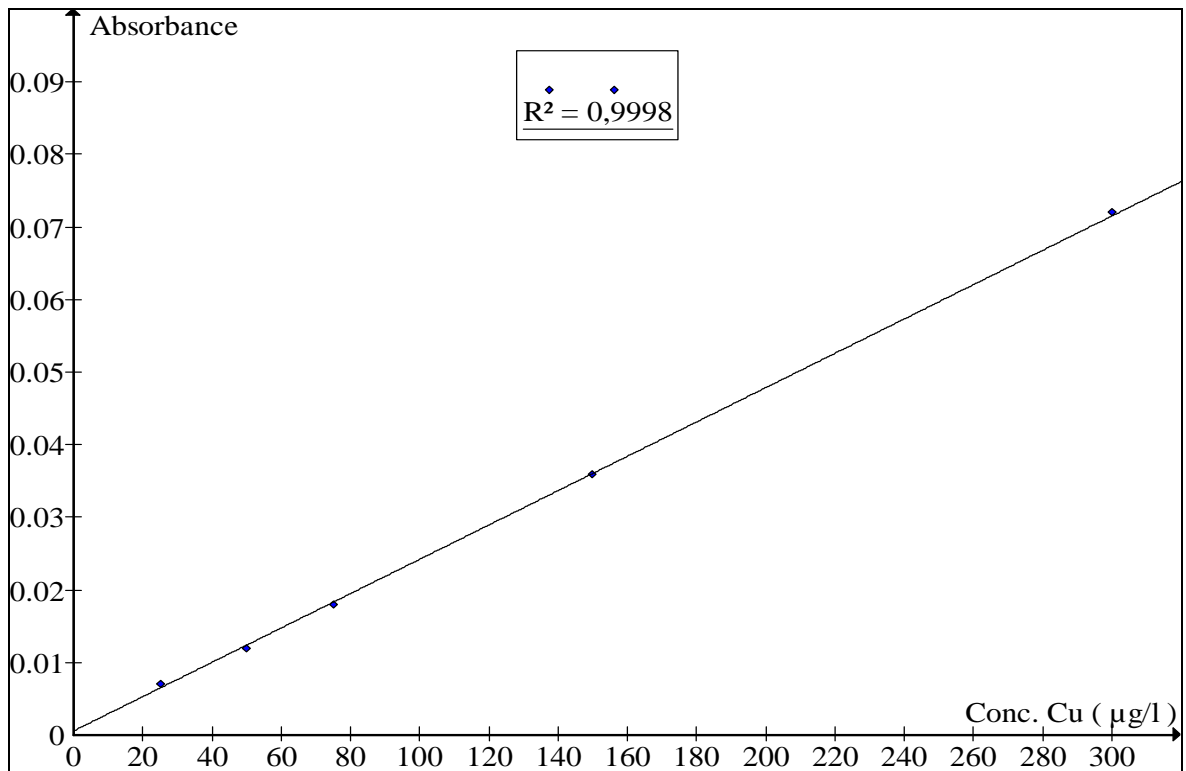


Figure III.3 : variation de l'absorbance en fonction de la concentration du Cu

D - Courbe d'étalonnage du système Zn-(HDz)₂ :

Le tracé de la variation de l'absorbance en fonction de la concentration du cuivre est représenté sur la figure III.4 de la page 113.

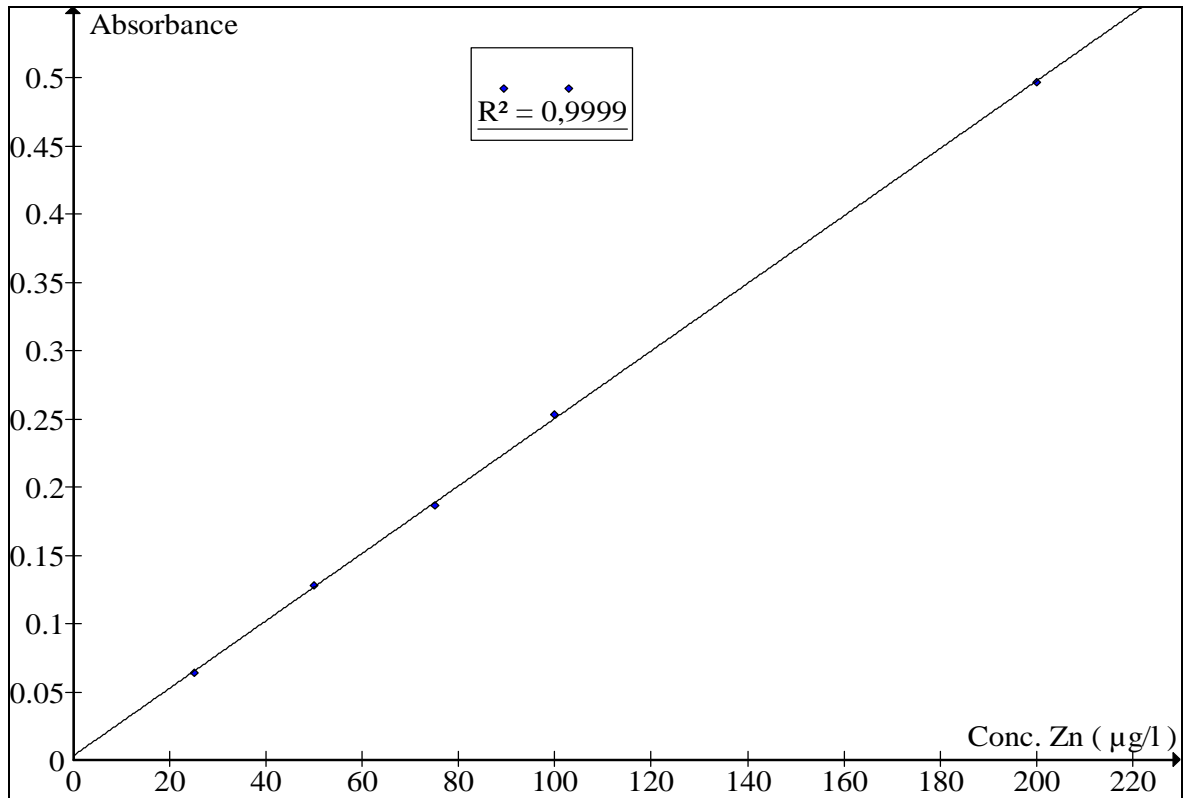


Figure III.4 : variation de l'absorbance en fonction de la concentration du Zn

E - Résultats d'analyse du cuivre et du zinc dans les plantes :

Les analyses du cuivre et du zinc dans les plantes ont été effectuées sur un duplicata d'échantillon (n = 2) et la valeur moyenne est mentionnée avec l'écart - type (s) sur le tableau III.2 suivant :

Tableau III.2 : Résultats d'analyse du Cuivre et du Zinc dans les plantes en (µg/g), (moyenne ± S), (n = 2).

N° éch.	Zinc	Cuivre
1	18,0 ± 1,2	8,76 ± 0,35
2	32,5 ± 1,2	14,35 ± 0,45
3	25,1 ± 1,5	8,63 ± 0,46
4	22,1 ± 1,8	2,92 ± 0,54
5	31,2 ± 1,1	9,16 ± 0,40
6	24,4 ± 1,9	3,08 ± 0,56
7	28,4 ± 1,6	15,20 ± 0,73
8	22,8 ± 1,3	5,26 ± 0,59
9	14,0 ± 1,2	3,25 ± 0,70

F - Résultats des calculs statistiques :

- **Pour le Cu :** Coefficient d'absorption molaire (ϵ) : $\epsilon = 1,52 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Ou en absorbance spécifique (a) : $a = 0,24 \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

- **Pour le Zn :** Coefficient d'absorption molaire (ϵ) : $\epsilon = 1,64 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Ou en absorbance spécifique (a) : $a = 2,5 \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$

Les calculs des autres paramètres sont effectués sur la base du protocole de la référence [107] comme expliqué dans la partie expérimentale.

Les résultats obtenus sont reportés sur le tableau III.3 suivant :

Tableau III.3 : calculs statistiques

Paramètres	Zinc	Cuivre
LDM ($\mu\text{g/l}$)	1,9	14,9
LQM ($\mu\text{g/l}$)	6,2	49,6
Ratio de conformité \mathfrak{R}	5,7	8,8
Réplicabilité (%)	0,2	2,5
Répétabilité (%)	0,8	5,8
Linéarité; coefficient (R^2)	0,9999	0,9998
Limite de linéarité ($\mu\text{g/l}$)	> 400	> 2400
Sensibilité ($A / \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$)	0,0025	0,00024

III.2 - Discussions des résultats :

La courbe d'étalonnage du système Cu(II)-DDTC (Fig. III.3) est une droite d'équation : $A = 0,000236 \cdot C + 0,00055$ ($R^2 = 0,9998$). A est l'absorbance à $\lambda_{\text{max}} = 436 \text{ nm}$ contre un blanc de réactif. C est la concentration de Cu dans la solution finale (en $\mu\text{g/l}$).

L'absorptivité molaire du complexe Cu(II)-DDTC est : $\epsilon = 1,52 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Pour le système Zn(II)-(HDz)₂, la courbe d'étalonnage (Fig. III.4) est une droite d'équation: $A = 0,00247 \cdot C + 0,0033$ ($R^2 = 0,9999$). A est l'absorbance à

$\lambda_{\max} = 535 \text{ nm}$ contre un blanc de réactif. C est la concentration de Zn dans la solution finale (en $\mu\text{g/l}$).

L'absorptivité molaire du système Zn(II)-(HDz)₂ est : $\varepsilon = 1,64 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mole}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Les valeurs de **l'absorptivité molaire** dans les deux méthodes sont élevées, comme pour autant de procédures spectrophotométriques d'analyse, ce qui a fait diminuer de manière significative les limites de détection en faveur de l'analyse de traces (par exemple la LDM a été 14,9 $\mu\text{g/l}$ pour Cu et 1,9 $\mu\text{g/l}$ pour Zn).

La précision de la méthode a été vérifiée par des mesures de 10 repliquats sur deux échantillons l'un contenant 150 $\mu\text{g/l}$ de Cu(II) et l'autre 138,2 $\mu\text{g/l}$ de Zn. L'écart type relatif (10 déterminations, le niveau de confiance de 95%) a été 2,5% pour Cu et 0,2% pour Zn.

L'exactitude de la méthode n'a pas été vérifiée par manque d'échantillons de référence certifiés. Aussi, un écart type relatif (le niveau de confiance de 95%) plus étroit exige un nombre d'essai plus élevé. Néanmoins, on peut toujours considérer les points suivants :

→ L'étude réalisée pour autant de variétés de matières végétales [111] indique que, pendant une calcination effectuée à **450 °C**, la volatilisation est faible ou négligeable pour tous les éléments étudiés, tandis que la partie incorporée dans le résidu insoluble, qui n'est pas récupéré par une digestion acide simple, peut atteindre 20% pour le Pb, 15% pour le Cd, **10% pour le Cu, 8% pour le Zn** et 5% pour le Mn.

→ L'utilisation d'un tampon et des agents masquants appropriés et un chélateur adéquat, en multipliant l'extraction par un solvant apolaire, ne peut qu'augmenter la sélectivité et mener à une extraction quantitative.

→ La technique de mesure, avec une absorptivité élevée, indiquant une nette sensibilité, et un écart-type relatif de 2,5% pour Cu et 0,2% pour Zn, ne peuvent que renforcer la fiabilité de la mesure.

Bien que les résultats expérimentaux (Tableau III.5, pour [26, 44, 49, 112]) montrent une bonne concordance avec les nôtres pour quelques plantes (*Lavandula officinalis*, *Nigella sativa*, *Lawsonia alba*) communes à notre étude, on note que la

concentration du même élément change considérablement même pour la même plante (Tableaux III.4 et III.5 et les résultats des essais mentionnés en section I.5.4.1 (d) et I.5.4.2 (e)). Néanmoins, et d'après (Tableau III.6) porteur de valeurs guides, les valeurs trouvées restent toutes en général dans un domaine très en deçà de celui de la toxicité et au-delà de la zone de déficience voire la suffisance pour la plus part d'entre eux.

[113] **Tableau III.4** : Comparaison des concentrations élémentaires du Cu et du Zn ($\mu\text{g/g}$) de quelques plantes médicinales antidiabétiques communes à l'étude [113] et à d'autres études semblables.

Herbes	Eléments	Références					
		[113]	R1	R2	R3	R4	R5
<i>Azardirachta indica</i> *	Cu	6,4	/	/	28	/	
	Zn	20,6	17,2	27,2	132	33,3	
<i>Gymnema sylvestris</i> *	Cu	18,3	11,3			102	
	Zn	28,9	13,2			33	
<i>Ocimum sanctum</i> *	Cu	19,4	12,6	/			
	Zn	58,1	28,2	17,9			
<i>Withania somnifera</i> ^(a)	Cu	5,1		13,2			0,6
	Zn	32,9		67,5			18,2
<i>Eugenia jambalona</i> ^(b)	Cu	15,8	11,1				
	Zn	43,2	6,4				

- * feuilles, (a) racines, (b) graines.

- R1 : Ray et al. (2004), R2 : Singh et Garg (1997), R3 : Mohanta et al. (2003), R4 : Ansari et al. (2004), R5 : Rajurkar et Damame (1998).

Tableau III.5 : Comparaison des concentrations élémentaires du Cu et du Zn ($\mu\text{g/g}$) de quelques plantes médicinales antidiabétiques communes à Notre étude et à d'autres études semblables.

Herbes	Notre étude	[26]	[44]	[49]	[112]
<i>Lavandula officinalis</i>	Cu : 3,08	9,14		10,70	
	Zn : 24,4	25,7		25,9	
<i>Nigella sativa</i>	Cu : 8,63		5,89	11,3	
	Zn : 25,1		36,34	49,7	
<i>Lawsonia alba</i>	Cu : 9,16				<10
	Zn : 31,2 \pm 1,1				31 \pm 1

Tableau III.6 : Concentrations approximatives des oligoéléments dans le tissu mûr de feuille, généralisé pour différentes espèces (ppm)

Elément	Déficient	Suffisant ou Normal	Excessif ou Toxique	Toléré dans les récoltes
Cu [114]	< 2 - 5	5 - 30	20 - 100	5 - 20
Zn [114]	< 10 - 20	27 - 150	100 - 400	50 - 100
Cu [115]	< 1 - 5		20 - 30	
Zn [115]	< 15 - 20		100 - 300	

Il est difficile d'interpréter la variabilité dans la teneur en oligoéléments parmi les plantes, néanmoins on peut toujours présenter les mécanismes généraux qui gouvernent la phytodisponibilité et sa distribution :

Les variations de la composition minérale des mêmes plantes dans les différentes études peuvent être attribuées à plusieurs facteurs, comme les conditions climatiques de la région, la composition minérale et les propriétés du sol de croissance de la plante et les concentrations biodisponibles des métaux. Ce dernier facteur est alternativement régi par la distribution du métal entre les phases, solide et solution, sous le contrôle du processus d'échange cationique du sol, de l'adsorption spécifique, des précipitations et de la complexation (Rieuwerts et autres., 1998) [116].

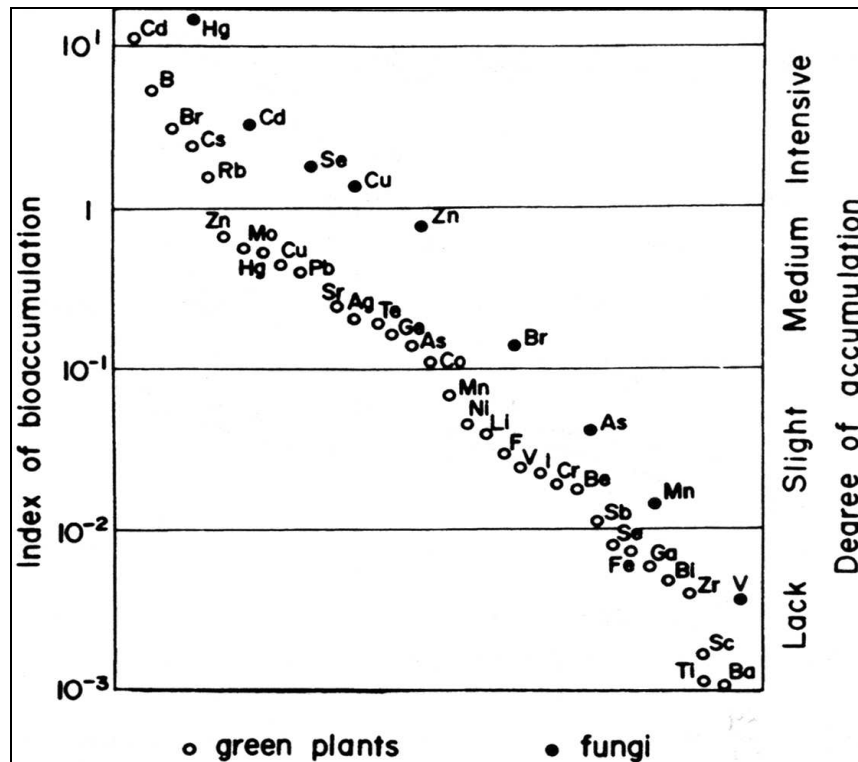
Des variations sont aussi dues à l'absorption préférentielle d'une plante particulière pour certains éléments, à l'espèce et à l'âge de la plante [114].

Les mécanismes d'absorption des éléments trace par **les racines** comportent plusieurs processus [114] : **(1)**. L'échange cationique par les racines, **(2)**. Le transport à l'intérieur des cellules par les agents de chélation ou d'autres porteurs, **(3)**. Les effets de la rhizosphère (le milieu d'enracinement).

Ce dernier point **(3)** est contrôlé grâce aux exsudats des racines sous forme d'acides organiques pour la dissolution et/ou la complexation des formes légèrement solubles des éléments trace.

Certains éléments tels que le Cd, le B, le Br, le Cs, et le Rb sont extrêmement facilement absorbés, alors que Ba, Ti, le Zr, Sc, Bi, Ga et, à une certaine limite, le Fe et le Se, sont modérément disponibles dans les plantes comme montré sur la

figure III.5 qui donne le « Coefficient d'Absorption Biologique » (BAC ou IBA ou TF). Celui-ci détermine la capacité d'une plante d'absorber les éléments chimiques des milieux de croissance, évaluée comme le rapport de concentration de l'élément dans la plante à sa concentration dans le sol. Cette tendance, cependant, diffère beaucoup pour les systèmes particuliers sol-plante.



[114] Figure III.5 : Bioaccumulation des oligoéléments par différentes plantes et sols. Des valeurs pour des mycètes sont basées sur des données de *Byrne* et de *Ravnik*.

L'absorption des éléments trace, comme elle est à travers les racines, elle l'est aussi par le biais des **feuilles**. Ainsi, la morphologie de la surface des feuilles est un facteur important qui régit l'absorption foliaire des oligoéléments et leur transfert à d'autres tissus végétaux, comme les racines, là où les excès de quelques métaux semblent être stockés. La vitesse de transfert est très variable, selon l'organe de la plante, son âge, et l'élément impliqué [114]. L'absorption foliaire est significative pour Zn, Fe, Cd, et Hg (rapportée par Roberts). La fraction de Cu, Zn, et Cd pouvant être entraînée par les eaux de pluie est très petite (indication sur la qualité de leurs fonctions ou associations métaboliques), en comparaison avec la lixiviation

aisée d'autres éléments comme le Pb (noté par Little et Martin et Kabata-Pendias). [114]

Les voies de **distribution** et d'**accumulation** des oligoéléments entre les tissus végétaux changent considérablement pour chaque élément, avec le genre de plante, et la saison de croissance, à travers le phloème et le xylème, si bien que le phénomène semble être régi par d'autres facteurs comme, les ligands de chélation, le pH, l'état d'oxydoréduction, les cations en compétition, l'hydrolyse, la polymérisation, et la formation des sels insolubles (phosphate, oxalate, etc...). On peut assister à une accumulation et immobilisation des oligoéléments dans les racines, particulièrement quand leur offre en métal est suffisante, ou à une exclusion qui semble également commander le transport des cations des racines vers la partie aérienne (en raison des barrières physiologiques). En général, les éléments **facilement transportés** des racines vers les parties aériennes sont Ag, B, Li, Mo, et Se; ceux **modérément mobiles** sont Mn, Ni, Cd, et **Zn**; et ceux **fortement liés aux cellules des racines** sont Co, **Cu**, Cr, Pb, Hg, et Fe. [114]

Van Goor et Wiersma, par exemple, rapportèrent que le Zn a été presque totalement lié aux composés organiques [114]. C'est un fait qui a été soutenu aussi par Ute Krämer et Stephan Clemens [115] lorsqu'on a voulu interpréter pourquoi le nombre de protéines Cu-dépendantes dans les plantes est généralement plus petit que le nombre de protéines Zn-dépendantes. Les ions de Cu - à la différence des ions de Zn - ne sont pas utilisés en tant que composants structuraux à cause de leur réactivité. Le Cu et le Fe sont essentiels pour de nombreuses réactions redox dans les systèmes biologiques car ils possèdent deux différents états d'oxydation sous des conditions physiologiques. En outre, parmi tous les ions métal disponibles dans les systèmes biologiques, le Cu(I) et le Cu(II) sont les cations ayant l'affinité la plus élevée pour les groupes fonctionnels contenant O-, N- ou S- (Fraústo da Silva et Williams 2001). Effectivement le rapport dans notre présente étude a été trouvé comme ($2 < \text{Zn/Cu} < 8$).