

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

و البحث العلمي وزارة التعليم العالي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Mustapha STAMBOULI

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de chimie

## THESE de DOCTORAT

Spécialité : chimie

Intitulée

Recherche des contaminants chimiques (Métaux lourds et HPA) dans des  
plantes médicinales et épices utilisées par la population du sud-ouest  
Algérien

Présentée par : MELKAOUI Chikh

Le.....06/12/2025

Devant le jury :

Président	MEDDAH Boumediene	Pr	Université de Mascara
Examineur	OULD MOUMNA Oumria	Pr	Université de Mascara
Examineur	HAMADOUCHE Mohammed	Pr	Université d'Oran 1
Examineur	OUGHILAS Ahmed	MCA	Université de Sidi Bel-Abbés
Encadreur	CHERITI Abdelkrim	Pr. Emérite	Université de Béchar
Co- Encadreur	BOUCHEKARA Mohammed	Pr	Université de Mascara

Année Universitaire : 2025 -2026

## Remerciements

Tout d'abord, je remercie le Tout-Puissant **Allah** de m'avoir donné le courage, la volonté, la patience et la force d'accomplir ce modeste travail.

Ce travail a été réalisé dans le cadre des exigences de l'obtention du Doctorat en Chimie à la Faculté des Sciences Exactes - Université de Mascara. La partie expérimentale a été menée au sein du Laboratoire de phytochimie et de Synthèse Organique (LPSO- Tamayouz) - Université de Béchar, sous la direction du Professeur émérite **CHERITI Abdelkrim**, à qui j'adresse mes sincères remerciements pour son encadrement scientifique rigoureux, son suivi attentif, et ses observations constructives qui ont grandement contribué à l'orientation et à la maturation de ce travail.

J'exprime également ma profonde gratitude au Professeur **BOUCHEKARA Mohammed**, professeur à l'Université de Mascara et Co-encadrant, pour son accompagnement scientifique et son soutien régulier tout au long de cette recherche.

J'exprime ma profonde reconnaissance à **M. MEDDAH Boumediene** Professeur à l'université de l'Université Mascara, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance à Mme. **OULD MOUMNA Oumria**, Professeure à l'Université de Mascara pour avoir accepté de faire partie de ce jury.

Je remercie aussi chaleureusement **M. HAMADOUCHE Mohammed**, Professeur à Université d'Oran 1 d'avoir accepté de participer à ce jury.

Je remercie vivement aussi **M. OUGHILAS Ahmed**, Maître de conférences A à l'Université de Sidi Bel Abbès d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Les analyses spectroscopiques (ICP-OES) ont été réalisées au Laboratoire de Spectroscopie et Pharmacologie Structurale - Université de Tlemcen. J'adresse mes remerciements au Pr **DAHAMANI Benomar** (ancien directeur du laboratoire) pour les moyens techniques mis à disposition. Les analyses par spectroscopie de fluorescence X (XRF) ont été effectuées au Laboratoire de Physique Appliquée - Université de Blida 1. Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à l'ancien directeur du laboratoire, Pr **Benamar Mohamed El Amine**, ainsi qu'au Dr **Lahmar Lobaba**, pour leurs assistances précieuses.

**الملخص:** في هذه الدراسة، تم تحديد مستويات وتقييم مخاطر الصحة لـ 15 عنصرًا، منها العناصر الأساسية والعناصر السامة المحتملة، في 9 نباتات طبية تم جمعها من بيئتها الطبيعية في مناطق الصحراء الجزائرية. بالإضافة إلى ذلك، تم تحليل 9 معادن ثقيلة في 5 أنواع من التوابل المجمعة من ثلاث مناطق مختلفة في جنوب غرب الجزائر (النعامة، بشار، وأدرار). تم تحديد تراكيز العناصر باستخدام تقنية قياس الطيف البصري بالبلازما المقترنة استقرائيًا (ICP-OES) بعد هضم الحمض (69%  $\text{HNO}_3$  و30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) في ظروف محسنة، بالإضافة إلى استخدام تقنية الأشعة السينية الفلورية (XRF). أظهرت اختبارات المعايرة باستخدام عينات محسنة ومواد مرجعية أن منحنيات المعايرة تتمتع بخطية ممتازة، حيث تراوحت معاملات الارتباط ( $R^2$ ) بين 0,9994 و0,9999. كانت نسبة الاسترداد المحسوبة لطريقة هضم عينات النباتات الطبية تتراوح بين 84% و106%، وهي ضمن النطاق المقبول لجميع المعادن، مما يشير إلى كفاءة الطريقة المحسنة. كانت مستويات تركيز المعادن الثقيلة أقل من القيم اليومية الموصى بها وفقًا لإرشادات منظمة الأغذية والزراعة/منظمة الصحة العالمية (2015). وكانت أيضًا جميع قيم معامل الخطر (HQ) المحسوبة من المواقع الثلاثة أقل من الحد المسموح به (1.0)، مما يشير إلى عدم وجود خطر صحي غير مسرطن كبير نتيجة لاستهلاك التوابل والنباتات الطبية من المناطق المختارة.

**الكلمات المفتاحية:** النباتات الطبية، التوابل، ICP-OES، XRF، التحقق من صحة الطرق التحليلية، مخاطر الصحة.

### **Summary:**

In this study, the levels and health risk assessments of a total of 15 elements, both essential and potentially toxic, were determined in 9 medicinal plants collected from their natural environment in the Algerian Sahara regions. Additionally, 9 heavy metals were analyzed in 5 spices collected from three different regions in southwest Algeria (Naâma, Béchar, and Adrar). The concentrations of elements were determined using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) after acid digestion (69%  $\text{HNO}_3$  and 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) under optimized conditions, as well as X-ray fluorescence spectrometry (XRF). By analyzing spiked tests and reference materials, the calibration curves demonstrated excellent linearity, with correlation coefficient ( $R^2$ ) values ranging from 0.9994 to 0.9999. The calculated percentage recovery for the medicinal plant samples' digestion method ranged from 84% to 106%, which is within the acceptable range for all metals, indicating the efficiency of the optimized procedure. The heavy metal concentration levels obtained were below than the daily recommended values outlined in the FAO/WHO (2015) guidelines. However, all calculated hazard quotient (HQ) values from the three sites were below the permissible limit (1.0), indicating no significant non-carcinogenic health risk from consuming the spices and medicinal plants from the selected areas.

**Keywords:** Medicinal plants, spices, ICP-OES, XRF, analytical method validation, health risk.

### **Résumé :**

Dans cette étude, les niveaux et les évaluations des risques pour la santé de 15 éléments, à la fois essentiels et potentiellement toxiques, ont été déterminés dans 9 plantes médicinales collectées dans leur environnement naturel des régions sahariennes algériennes. De plus, 9 métaux lourds ont été analysés dans 5 épices collectées dans trois régions différentes du sud-ouest de l'Algérie (Naâma, Béchar et Adrar). Les concentrations des éléments ont été mesurées à l'aide de la spectrométrie d'émission optique à plasma induit (ICP-OES) après une digestion acide (69 %  $\text{HNO}_3$  et 30 %  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dans des conditions optimisées, ainsi que par spectrométrie de fluorescence des rayons X (XRF). L'analyse des tests enrichis et des matériaux de référence a montré une excellente linéarité des courbes d'étalonnage, avec des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) allant de 0,9994 à 0,9999. Les pourcentages de récupération calculés pour la méthode de digestion des échantillons de plantes médicinales se situaient entre 84 % et 106 %, ce qui est conforme aux normes acceptables pour tous les métaux, indiquant l'efficacité de la méthode optimisée. Les niveaux de concentration des métaux lourds obtenus étaient inférieurs aux valeurs journalières recommandées par les directives de la FAO/OMS (2015). Cependant, toutes les valeurs du quotient de danger (HQ) calculées pour les trois sites étaient inférieures à la limite permise (1,0), indiquant l'absence de risque significatif pour la santé non cancérogène lié à la consommation des épices et des plantes médicinales des zones étudiées.

**Mots-clés :** Plantes médicinales, épices, ICP-OES, XRF, validation des méthodes, risque sanitaire

## Liste des tableaux

Titre du tableau	Page
I.1. Dynamique de la production des plantes aromatiques en Algérie	9
I. 2. Les principaux fournisseurs d'Algérie en des plantes à parfum, aromatiques et médicinales	10
I.3. Concentrations admissibles de métaux lourds selon les documents	12
I-4 : la digestion avec de l'acide nitrique et l'ajout de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	16
I-5 Critères principaux pour le choix de la méthode d'analyse pour la détermination des éléments traces	22
I-6 Limites de détection des principaux éléments essentiels et toxiques selon les méthodes analytiques : FAAS, XRF, GFAAS, ICP-AES et ICP-MS.	23
II-1. Mécanismes présents dans le plasma d'argon en ICP-OES	40
II-2- Optimisation des paramètres lors de la digestion humide d'échantillons de l'épices "ras elhanot".	62
II-3- Concentrations d'analyte ajoutées pour les études d'addition et de récupération.	66
II-4. Influence de la puissance RF sur le rapport d'intensité des lignes Mg II/Mg I pour les visualisations radiale	67
II-5- Influence du débit de gaz porteur sur le rapport d'intensité des lignes Mg II/Mg I	68
II-6- Ligne d'analyte sélectionnée avec le rapport pente <sub>éta</sub> /pente <sub>éch</sub> et l'effet de matrice (EM).	69
II-7- Les valeurs de l'écart type relatif des étalons	70
II-8- l'équation de la droite, coefficient de régression	70
II-9- la répétabilité (intra-jour)	71
II-10- Précision intermédiaire (d'un jour à l'autre)	71
II-11- Limites de détection et de quantification	72
II-12- Récupérations obtenues pour les analytes dans les plants en utilisant les conditions optimisées,	73
II-1- Estimation de l'incertitude d'étude de la précision (répétabilité)	74
II- 14- Incertitude standard, incertitude standard relative	76
II-15- Composants de l'incertitude, incertitude standard combinée et incertitude élargie pour l'analyse des métaux lourds dans l'épices ras-elhanoot	77
III-1- les paramètres de l'ICP-OES	93
III-2- Description générale des plantes médicinales utilisées dans l'étude.	95
III-3- Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs certifiées dans les matériaux de référence certifiés (lichen épiphyte IAEA-336).	98
III-4- Concentrations moyennes des macro-éléments dans chaque échantillon de plante médicinale en mg/g de poids sec.	99
III-5- Concentration moyenne (n = 3, $\bar{x} \pm SD$ mg kg <sup>-1</sup> ) du métal dans les échantillons de plantes.	103
III-6- l'évaluation statistique des ratios minéraux des plants médicinales.	111
III-7- Estimation de l'apport journalier (AJE, mg/kg de poids corporel par jour) de divers éléments pour les enfants dans 9 plantes médicinales.	117
III-8- Estimation de l'apport journalier (AJE, mg/kg de poids corporel par	117

jour) de divers éléments pour les adultes dans 9 plantes médicinales	
III-9- Quotient de risque cible (THQ) de divers éléments pour les adultes dans 9 plantes médicinales	119
III-10) : Quotient de risque cible (THQ) de divers éléments pour les enfants dans 9 plantes médicinales	119
III-11- Risque incrémental de cancer au cours de la vie (ILCR) de divers éléments pour les adultes et les enfants dans 9 plantes médicinales	120
IV-1- Classification des épices	136
IV-2- Parties de la plante utilisée comme épices	136
IV-3- Utilisations de base des herbes et des épices	137
IV-4- Composants colorants des épices	138
IV-5- Principales variétés de cannelle à usage médicinal et aromatique	139
IV-6- Composition fondamentale de l'écorce de <i>Cinnamomum verum J. Presl</i> et de <i>Cinnamomum cassia L</i>	140
IV-7- Propriétés sanitaires de la cannelle basées sur d'autres études	140
IV-8- la famille des zingibéracées selon la classification	143
IV-9- Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville d'Adrar (n = 20).	154
IV-10- Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville de Bechar.	156
IV-11- Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés de Naâma.	158
IV-12.a. Valeurs EDI, THQ et HI des métaux lourds dans différentes épices.	161
IV-12.b. Valeurs EDI, THQ et HI des métaux lourds dans différentes épices.	164

## Liste des figures

Titre de la figure	page
I-1. Méthodes de préparation des échantillons de plantes pour la détection des métaux lourds.	13
I-2. Techniques de détection des métaux lourds dans les échantillons de plantes médicinales.	17
II-1 –les principaux niveaux d'énergie de différents états excités de l'atome et de l'ion d'aluminium, exprimés en $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que les transitions optiques autorisées.	38
II-2- Schéma du principe d'analyse élémentaire par ICP-OES	41
II-3- Zones de température du plasma	42
II-4- Source de plasma d'argon	43
II-5- Observation radiale de la torche	43
II-6- Observation axiale de la torche	44
II-7. Un monochromateur comprend les composants.	45
II-8- Polychromateur comprend les composants.	46
II-9- La plage linéaire dynamique.	48
II-10- La résolution varie considérablement en fonction du montage optique et de la méthode de détection.	50
II-11- la résolution varie en fonction de la position de la longueur d'onde sur le détecteur.	50
II-12- L'impact du débit de gaz de nébulisation sur le signal net S, le fond B et le rapport signal sur fond SBR (Ni II 231,604 nm).	51
II-13- Influence de la puissance RF sur le signal net, le fond et le rapport signal sur bruit (SBR).	51
II-14 : Influence de la vitesse de la pompe péristaltique sur le signal net, le fond et le rapport signal sur bruit (SBR).	52
II-15- % RSD expérimental pour deux raies, l'une étant sensible, Mg II 280,270 nm, et l'autre moins sensible, Mg II 279,078 nm, en fonction du temps d'intégration. Les échelles sont logarithmiques.	52
II-16- Distribution gaussienne des fluctuations du fond spectral	54
II-17- Détection d'un point parmi le bruit de fond.	54
II-18- Plus petit signal détectable $X_L$	55
II-19- concentration équivalente au fond ( <i>Background Equivalent Concentration</i> ).	56
II-20- Influence de la matrice	57
II-21- Répétabilité et justesse	58
II-21- Résumé graphique (Graphical Abstracts)	66
II-22- Influence de la puissance RF sur le rapport d'intensité des lignes Mg II/Mg I	67
II- 24 - Représentation graphique du calcul de l'écart-type relatif (RSD%) pour observer la précision de la méthode, en utilisant le test de répétabilité	71
II-25 a ,b - Représentation graphique du test de récupération avec les données de la moyenne de récupération de chaque élément pour vérifier l'exactitude de la méthode	73
III-1- photographie de la plante <i>Artemisia herba-alba asso</i> (shih)	86
III-2- photographie du plant <i>Haloxylon Salicornicum</i> (Remeth)	88

III-3- photographie de la plants <i>Rosmarinus officinalis. L</i> (Le romarin)	89
III-4- photographie de <i>Ammodaucus leucotrichus</i>	90
III-5- Localisation géographique de la zone d'étude (Wilaya de Naâma)	91
III-6- Situation géographique de la région d'étude (Wilaya de Bechar)	92
III-7- Graphique abstrait ( <i>abstract graphic</i> )	98
III-8- Spectre de fluorescence des rayons X (XRF) de l'échantillon de <i>Warionia saharae</i>	100
III-9- la concentration de cadmium dans les échantillons des plants médicinales	104
III-10- la concentration du chrome dans les échantillons des plants médicinales	105
III-11- la concentration du cobalt dans les échantillons des plants médicinales	105
III-12- la concentration du cuivre dans les échantillons des plants médicinales	106
III-13- la concentration du Fer dans les échantillons des plants médicinales	108
III-14- la concentration du Manganèse dans les échantillons des plants médicinales	108
III-15- la concentration du Nickel dans les échantillons des plants médicinales	109
III-16- la concentration du Plomb dans les échantillons des plants médicinales	109
III-17- la concentration du zinc dans les échantillons des plants médicinales	110
III-18- Variation du rapport Ca/P dans différentes plantes médicinales	112
III-19- Variation du rapport Zn/Cu dans différentes plantes médicinales	114
III-20- Variation du rapport Fe/Zn dans différentes plantes médicinales	115
IV-1- Écorce de cannelle (a) <i>C. verum J. Presl</i> et (b) <i>C. cassia L.</i> Source	139
IV-2- (a) Fleur de <i>C. cyminum</i> (b) Graine de <i>C. cyminum</i>	142
IV-3- <i>Zingiber officinale</i> (Roscoe)	144
IV-4- Rhizome du gingembre	145
IV-5- la wilaya d'adrar	147
IV-6- Graphique abstrait	150
IV-7- Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville d'Adrar	155
IV-8- Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville de Béchar	157
IV-9- Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville de Naâma	159

# TABLE DES MATIÈRES

## *Introduction générale*

Introduction générale	01
Références bibliographiques	05

## *Chapitre 1 : Généralités*

1. introduction	07
2. Plantes endémiques du désert en Algérie	07
3. Commerce des plantes médicinales et des épices en Algérie	08
3.1. Marchés de médecine traditionnelle en Algérie	08
3.2. Les plantes aromatiques produites et consommées en Algérie	09
3.3. Les herboristes en Algérie	09
3.4. Marché des épices en Algérie	09
4. Métaux lourds, les plants médicinales et documents réglementaires	10
4.1. Impact des métaux lourds sur les plantes médicinales	10
4.2. Contamination des plants médicinale	10
4.3. Approche de l'apport quotidien tolérable pour les métaux lourds	11
5. Techniques de préparation d'échantillons pour l'analyse des métaux dans les matériaux végétaux	14
5.1. minéralisation par voie sèche.	14
5.2. Digestion humide	15
6. Méthode de détection des métaux lourds dans les plantes médicinales	18
6.1. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)	19
6.2. la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)	19
6.3. Spectrométrie des rayons X	19
6.4. Analyses par activation neutronique (NAA)	20
6.5. la voltammétrie de redissolution anodique (ASV)	20
6.6. la spectroscopie d'absorption atomique couplée à la thermolyse (TCAS)	21
6.7. Spectroscopie d'absorption atomique (AAS)	21
7. Choix de la Méthode d'Essai	22
8. Synthèse du chapitre	25
9. Les références	26

## *Chapitre 2 : Validation de la méthode et estimation des incertitudes pour déterminer les concentrations des métaux lourds dans des échantillons de plantes médicinales analysés par ICP-OES*

1. Introduction	37
1.1. Spectrométrie d'émission optique : Principes de la théorie spectrale	37
1.1.1. Excitation et relaxation	37
1.1.2. Mécanisme d'excitation dans un plasma du type ICP	39
1.1.2.1. Définition d'un plasma	39
1.1.2.2. Gaz plasmagène (ou de refroidissement)	39
1.1.2.3. Mécanisme d'excitation	39
1.1.3. Domaine de longueurs d'onde	40
1.1.4. Identification des raies d'analyse	40
1.2. Instrumentation	41
1.2.1. Genèse du plasma	41
1.2.2. Torche et mode d'observation	42
1.2.3. Systèmes d'introduction des échantillons	44
1.2.4. Spectromètres	44
1.2.4.1. Réseaux	44
1.2.4.2. Système optique	45



1.2.4.3. Détecteurs	46
1.3. Validation et Performance analytique en Spectrométrie ICP-OES.	48
1.3.1. Variation dans la plage linéaire	48
1.3.2. L'effet de la résolution sur la performance	49
1.3.3. Résolution des instruments ICP-OES	49
1.3.4. Paramètres opérationnels importants de l'ICP-OES et leur impact sur les performances	50
1.3.4.1. Débits de gaz du nébuliseur et du gaz de protection.	50
1.3.4.2. Puissance RF	51
1.3.4.3. La vitesse de la pompe péristaltique	52
1.3.4.4. Temps d'intégration	52
1.3.5. La sélectivité	53
1.3.6. Linéarité et Plage de travail	53
1.3.7. Limites de détection (LOD), limite de quantification (LOQ)	54
1.3.8. Robustesse	56
1.3.9. Tendances/Récupération	57
1.3.10. Précision	57
1.3.10.1. Répétabilité	57
1.3.10.2. Précision Intermédiaire	58
1.3.10.3. Reproductibilité	58
1.3.11. Estimation de l'incertitude de mesure	59
2. MATERIEL ET METHODE	60
2.1. Les plants	60
2.1.1. La plante <i>Artemisia herba-alba asso</i> (shih)	60
2.1.2. Ras el Hanout	60
2.2. Les outils utilisés sont	60
2.3. Les matériaux utilisés sont	60
2.4. Instrumentation	61
2.5. La procédure de nettoyage pour les équipements de laboratoire	61
2.6. Optimisation de la procédure de digestion	61
2.6.1. Digestion des échantillons	63
2.6.2. Digestion des échantillons blancs	63
2.7. Optimisation des conditions de fonctionnement du plasma	63
2.7.1. Évaluation de l'effet de matrice (ME)	63
2.8. Critères de validation de la méthode	64
2.8.1. Conformité du système	64
2.8.2. Linéarité	64
2.8.3. Précision	64
2.8.3.1. Répétabilité (intra-jour)	65
2.8.3.2. Précision intermédiaire (d'un jour à l'autre)	65
2.8.4. Limites de détection et de quantification	65
2.8.4.1. Limite de détection	65
2.8.4.2. Limite de quantification	66
2.8.5. Études de récupération	66
2.9. Analyse statistique	66
3. RESULTATS ET DISCUSSION	67
3.1. Optimisation des conditions de fonctionnement du plasma	67
3.2. La validation de la méthode	68
3.2.1. Critères de performance	68
3.2.1.1. Sélection des lignes analytiques (les longueurs d'onde)	68

3.2.2. Linéarité	69
3.3. Précision	70
3.3.1. Répétabilité (intra-jour)	70
3.3.2. Précision intermédiaire (d'un jour à l'autre)	71
3.4. Limites de détection et de quantification	72
3.5. Justesse (le taux de recouvrement)	72
3.6. Estimation de l'incertitude de mesure	73
3.6.1. Estimation de l'incertitude d'étude de la précision (répétabilité)	74
3.6.2. Estimation de l'incertitude d'étude du Justesse	74
3.6.3. Incertitude standard combinée	76
3.7. Surveillance des échantillons réels	77
4. CONCLUSION	78
5. Les références	80
<b>Chapitre 3: Évaluation des métaux lourds et des macro-minéraux dans les plantes médicinales fréquemment utilisées.</b>	
1. Introduction	83
1.1. Les facteurs influençant l'accumulation des métaux dans les plantes	84
1.1.1. Facteurs liés au métal	84
1.1.2. Les facteurs environnementaux	84
1.1.3. Les facteurs liés aux plantes	84
1.1.3.1. Type de plante	85
1.1.3.2. Les parties de la plante	85
1.1.3.3. L'âge de la plante	85
1.2. les plantes médicinales utilisées dans cette étude	86
1.2.1. <i>Artemisia herba-alba asso</i>	86
1.2.1.1. Intérêts pour la pharmacopée	87
1.2.2. <i>Haloxylon Salicornicum</i>	88
1.2.3. <i>Le romarin (Rosmarinus officinalis. L.)</i>	88
1.2.4. <i>Ammodaucus leucotrichus</i>	89
1.2.4.1. Lieux de présence	90
1.2.4.2. Les utilisations médicinales traditionnelles :	90
2. MATERIEL ET METHODE	91
2.2. Description de la région d'étude	91
2.2.1. Wilaya de Naâma	91
2.2.2. Wilaya de Bechar	92
2.3. Matériels, réactifs utilisés	93
2.3.1. Les réactifs	93
2.3.2. Instrumentation	93
2.4. Collecte d'échantillons	94
2.4.1. Les choix des plantes médicinales	94
2.4.2. La collectés et préparations des échantillons	95
2.5. Procédure	96
2.5.1. Dispositif de nettoyage	96
2.5.2. Préparation des échantillons	96
2.5.2.1. Pour la mesure par l'ICP-OES	96
2.5.2.2. Pour la mesure par XRF	96
2.6. Contrôle de qualité et analyse statistique.	96
2.6.1. Protocoles d'assurance qualité et de contrôle qualité (AQ/CQ) appliqués à la technique XRF	97
3. RESULTATS ET DISCUSSION	98

3.1.La concentration des éléments majeurs dans les échantillons de plantes médicinales	98
3.2.La Concentration des métaux lourds dans les échantillons de plantes	100
3.3.Interprétation selon l'élément	104
3.3.1. Cadmium (Cd)	104
3.3.2. Chrome (Cr)	104
3.3.3. Cobalt (Co)	105
3.3.4. Cuivre (Cu)	106
3.3.5. Fer (Fe)	107
3.3.6. Manganèse (Mn)	108
3.3.7. Nickle (Ni)	108
3.3.8. Plomb (Pb)	109
3.3.9. Zinc (Zn)	110
3.4.Ratios minéraux	110
3.4.1 Rapport calcium/phosphore dans les plantes médicinales	112
3.4.2. Rapport zinc/cuivre dans les plantes médicinales	113
3.4.3. Rapport fer/zinc dans les plantes médicinales	114
3.5. Méthodologie d'évaluation des risques pour la santé	115
3.5.1. Estimation de la dose journalière	115
3.5.1.1.Risque non cancérogène	115
3.5.1.2.Évaluation des risques pour la santé humaine liés à la consommation de plantes médicinales contenant des éléments toxiques.	116
	118
3.5.2. Risque cancérogène.	
4. conclusion	121
5. Les références	122
<b><i>Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.</i></b>	
1. INTRODUCTION	135
1.1.Conventionnel classification des épices	135
1.2.Les types d'épices	136
1.3.Utilisation des épices	136
1.3.1. Utilisations médicinales	138
1.4.Caractéristiques des épices sélectionnées et leur importance pour le consommateur	138
1.4.1 Cannelle ( <i>Cinnamomum spp.</i> ) - Caractéristiques, propriétés, utilisation	138
1.4.2. cumin ( <i>Cuminum cyminum</i> ) - Caractéristiques, propriétés, utilisation	141
1.4.2.1.Les usages médicaux du cumin	143
1.4.3. Le gingembre - Caractéristiques, propriétés, utilisation	143
1.4.3.1.La taxonomie du gingembre	143
1.4.3.2.Description botanique	144
1.4.3.3. Usage du gingembre	145
2. MATÉRIELS ET MÉTHODES	147
2.1. Description des zones d'étude	147
2.1.1. La wilaya d'Adrar	147
2.2.Sélection d'épices	147
2.3.Matériels	148
2.3.1. Les réactifs	148
2.3.2. L'instrument	149
2.4.Procédure	149
2.4.1. Collecte d'échantillons	149
2.4.2. La procédure de nettoyage pour les équipements de laboratoire	149

2.4.3. Minéralisation des échantillons	149
2.5. Estimation de l'exposition alimentaire aux éléments	149
3. RESULTATS ET DISCUSSION	151
3.1. La concentration de métaux dans les échantillons des épices	151
3.2. Évaluation des risques pour la santé liés à la consommation d'épices	160
4. Conclusion	165
5. Les références	166
	<b><i>Conclusion Générale</i></b>
Conclusion Générale	174
	<b><i>Annexe</i></b>
	178

# **INTRODUCCION GENERAL**

### **Introduction générale**

Les plantes médicinales occupent une place essentielle dans la prévention et le traitement de nombreuses maladies, notamment dans le cadre des soins de santé primaires. Elles constituent une source majeure de composés phytochimiques utilisés comme précurseurs dans la fabrication de produits pharmaceutiques. Au cours des dernières décennies, l'usage des médicaments à base de plantes s'est considérablement accru à travers le monde. Selon l'Organisation mondiale de la santé (**OMS, 2003**), près de 80 % de la population vivant dans les zones rurales d'Afrique dépend encore de la médecine traditionnelle. Cette popularité s'explique par leur large disponibilité, leurs effets secondaires généralement moindres comparés aux médicaments synthétiques, et leur coût relativement abordable (**Kirmani et al., 2011**).

Certaines de ces plantes, ou leurs parties séchées, sont également utilisées comme épices. Ces dernières jouent un rôle important dans l'alimentation en améliorant la couleur, l'arôme, le goût et l'acceptabilité des plats. Elles possèdent souvent une saveur piquante qui rehausse la qualité gustative des aliments (**Sattar, U. et al., 2013**). En plus de leur fonction culinaire, les épices sont aussi reconnues pour leurs propriétés médicinales et antimicrobiennes, leur permettant d'agir comme agents conservateurs naturels (**Abbas, S. et al., 2009 ; Sastry, D. et al., 2006**).

Cependant, malgré leur importance thérapeutique et nutritionnelle, la sécurité de ces produits naturels soulève de nombreuses préoccupations. Plusieurs cas d'intoxication ont été rapportés, liés à la présence de métaux lourds et d'autres impuretés pouvant s'accumuler dans les tissus végétaux (**Okatch et al., 2012 ; Ong et al., 2011**). Ces métaux proviennent à la fois de sources naturelles (érosion, activité volcanique, altération des roches mères) et anthropiques (irrigation avec des eaux usées, utilisation d'engrais, de pesticides, ou pollution industrielle et automobile) (**Khan et al., 2008**).

Les métaux lourds (tels que le plomb, le cadmium, le chrome, le cuivre, le nickel et le zinc) se caractérisent par leur densité élevée ( $> 5 \text{ g/cm}^3$ ) et leur toxicité même à faibles concentrations. Ils sont non biodégradables et présentent une forte tendance à la bioaccumulation dans les sols, les eaux et les organismes vivants, ce qui en fait des polluants persistants à long terme (**OMS, 2005**). Si certains oligo-éléments comme le fer, le cuivre, le zinc ou le manganèse jouent un rôle biologique essentiel dans les enzymes et les protéines métalliques, d'autres (tels que le plomb, le cadmium ou le mercure) sont dépourvus de fonction physiologique et peuvent causer de graves effets toxiques, même à très faible dose.

Dans le contexte algérien, les plantes médicinales et les épices constituent une composante importante de la pharmacopée traditionnelle. Toutefois, leur collecte souvent sauvage, le manque de contrôle de la chaîne de commercialisation et l'absence de réglementation stricte concernant la teneur maximale en métaux lourds rendent leur innocuité incertaine. Les lieux de récolte ne sont pas toujours identifiés, ce qui rend difficile la traçabilité des produits vendus sur les marchés et dans les herboristeries (**Bouzabata. A . 2017**).

De nombreuses études internationales ont démontré la présence de métaux lourds dans les plantes médicinales et les épices de diverses régions du monde (**Karahan, F. et al., 2020 ;**

**Kowalska, G., 2021 ; Özden, H., 2021 ; Oladeji, O.M. et al., 2024 ; Anwar, M.S. et al., 2024**). En revanche, peu de travaux ont été menés en Algérie, et pratiquement aucune étude n'a été réalisée sur les plantes et épices utilisées dans le sud-ouest algérien. Ce manque d'information justifie pleinement la nécessité de mener une recherche approfondie pour évaluer leur contamination et en estimer les risques sanitaires potentiels.

### **1.1 Problématique**

La qualité et la sécurité des plantes médicinales et des épices sont devenues des enjeux majeurs pour les autorités sanitaires et la communauté scientifique. Ces produits naturels, bien que bénéfiques, peuvent devenir toxiques en raison de la présence de métaux lourds issus de la pollution du sol, de l'eau ou de l'air. Les plantes ont la capacité d'absorber et d'accumuler ces métaux, ce qui peut entraîner des risques pour la santé humaine, notamment des troubles rénaux, neurologiques, cardiovasculaires ou métaboliques (**Dzomba et al., 2012 ; Maobe et al., 2012**).

### **1.2 Objectifs**

#### **1.2.1 Objectif général**

Déterminer le niveau de contamination des plantes médicinales et des épices utilisées par la population du sud-ouest algérien par les métaux lourds, et évaluer les risques potentiels pour la santé des consommateurs.

#### **1.2.2 Objectifs spécifiques**

- Développer une méthode optimale de digestion par voie humide pour la détermination des métaux lourds dans les échantillons.
- Valider la méthode analytique par spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES).
- Déterminer les concentrations de neuf métaux lourds (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn) dans les plantes médicinales sélectionnées.
- Analyser les métaux lourds dans les épices collectées dans différentes localités du sud-ouest algérien (Naâma, Béchar et Adrar).
- Comparer les résultats obtenus aux limites maximales recommandées par l'OMS et l'Union européenne.

### **1.3 Justification de l'étude**

L'utilisation traditionnelle des plantes médicinales reste très répandue en Algérie, en particulier dans les régions semi-arides et sahariennes. Toutefois, le manque d'informations scientifiques sur leur teneur en métaux lourds rend leur usage parfois risqué. Les résultats de cette étude visent non seulement à fournir des données fiables sur la contamination métallique des plantes et épices locales, mais aussi à sensibiliser les consommateurs et les professionnels de santé aux risques liés à une exposition chronique à ces éléments. Cela contribuera à

## *Introduction générale*

---

améliorer les normes de qualité et de sécurité des formulations à base de plantes et à réduire les risques sanitaires associés à leur consommation.

Ce manuscrit est structuré en quatre chapitres :

**Le premier chapitre** présente une introduction à la médecine traditionnelle ainsi que les principes des différentes méthodes de préparation des plantes médicinales. Il aborde également les techniques d'analyse des éléments chimiques dans les plantes afin de comprendre leur composition et leur efficacité thérapeutique.

**Le deuxième chapitre** se concentre sur les paramètres de validation des méthodes analytiques, en détaillant les critères de précision, de répétabilité et de reproductibilité des analyses. Il explique aussi les conditions opératoires optimales pour garantir des résultats fiables.

**Le troisième chapitre** traite de l'analyse des macro- et micro-éléments présents dans les plantes médicinales, en examinant leur rôle et leur impact potentiel sur la santé humaine. Ce chapitre évalue comment ces éléments contribuent aux effets thérapeutiques des plantes et les risques associés à des concentrations excessives ou insuffisantes.

**Enfin, le quatrième chapitre** est dédié à l'analyse des métaux lourds dans les épices médicinales, en mettant l'accent sur l'évaluation des risques pour la santé. Ce chapitre inclut une étude des méthodes de détection des métaux toxiques comme le plomb, le mercure et le cadmium, ainsi qu'une évaluation des niveaux de sécurité pour éviter les effets néfastes potentiels pour les consommateurs.



### REFERENCES

#### A

1. Abbas, S.; Dawar, S.; Tariq, M.; & Zaki, J. (2009). Nematicidal Activity of Spices Against *Meloidogyne Javanica* (Treub) Chitwood. *Pakistan Journal of Botany* , 41, 2625-2632.
2. Abdul-Razzaq, N. E.; Al-Samarrai, R. R. H.; & Alsamarrai, O. R. (2024). Biochemical analysis for some heavy metals and antioxidant properties of some spices in the Samarra city local market. *International Journal Of Pharmaceutical Research* , 16(1).
3. Adugna, T.; Selale, G.; & Regassa, G. (2024). Assessment of heavy metal contents in some common spices available in the local market of North Shewa Zone, Oromia regional state, Ethiopia. *Biological Trace Element Research* , 202(7), 3349-3361.
4. Anwar, M. S.; Khan, A.; Ahmad, L.; Khan, A.; Mateen, A.; Jahan, S.; ... & Nawaz, N. U. A. (2024). Quantification of toxic heavy metals, trace elements and essential minerals contents in traditional herbal medicines commonly utilized in Khyber Pakhtunkhwa, Pakistan. *Heliyon* , 10(3).

#### B

5. Babu, K., Rajkishore, V. B., Narayanan, J., & Margesan, T. (2013). Analysis of heavy metals and inorganic element content in *Stereospermum colais* leaves. *International Current Pharmaceutical Journal*, 2(3), 63-66.
6. Bouzabata, A. (2017). Les médicaments à base de plantes en Algérie: réglementation et enregistrement. *Phytothérapie*, 15(6), 401-408.

#### C-E

7. Dzomba, P., Chayamiti, T., & Togarepi, E. (2012). Heavy metal content of selected raw medicinal plant materials: implication for patient health.
8. Ekor, M. (2014). The growing use of herbal medicines: issues relating to adverse reactions and challenges in monitoring safety. *Frontiers in pharmacology* , 4, 177.

#### K

9. Karahan, F.; Ozyigit, I. I.; Saracoglu, I. A.; Yalcin, I. E.; Ozyigit, A. H.; & Ilcim, A. (2020). Heavy metal levels and mineral nutrient status in different parts of various medicinal plants collected from eastern Mediterranean region of Turkey. *Biological Trace Element Research* , 197, 316-329.
10. Khan, S. A.; Khan, L.; Iqbal, Hussain, I.; Marwat, K. B.; & Akhtar, N. (2008). Profile of heavy metals in selected medicinal plants. *Pak. J. Weed Sci. Res.* , 14(1-2), 101-110.

## *Introduction générale*

---

11. Kowalska, G. (2021). The safety assessment of toxic metals in commonly used herbs, spices, tea, and coffee in Poland. *International Journal of Environmental Research and Public Health* , 18(11), 5779.

### **L**

12. Luo, L.; Wang, B.; Jiang, J.; Fitzgerald, M.; Huang, Q.; Yu, Z.; ... & Chen, S. (2021). Heavy metal contaminations in herbal medicines: Determination, comprehensive risk assessments, and solutions. *Frontiers in pharmacology* , 11, 595335.

### **M-O**

13. Maobe, M. A., Gatebe, E., Gitu, L., & Rotich, H. (2012). Profile of heavy metals in selected medicinal plants used for the treatment of diabetes, malaria and pneumonia in Kisii region, Southwest Kenya. *Global Journal of pharmacology*, 6(3), 245-251.

14. Oladeji, O. M.; Kopaopa, B. G.; Mugivhisa, L. L.; & Olowoyo, J. O. (2024). Investigation of heavy metal analysis on medicinal plants used for the treatment of skin cancer by traditional practitioners in Pretoria. *Biological Trace Element Research* , 202(2), 778-786.

15. Özden, H. (2021). Assessment of toxic metals in commonly used herbs and spices in Turkey. *Istanbul Journal of Pharmacy* , 51(3), 392-397.

### **S**

16. Sastry, D.; & Anandaraj, M. (2006). Cumin, Fennel and Fenugreek. *Indian Institute of Spices Research* , Calcut, India.

17. Sattar, U.; Bukhari, H.; Riaz, M.; Rasool, N.; Zubair, M.; Manzoor, S.; Rehman, G.; & Khalid, A. (2013). Effect of Storage and Microwave Roasting on Concentration of Pb, Cu, Co, Cr, Cd and Ni in Selected Spices. *International Journal of Medical & Pharmaceutical Sciences Research and Review* , 1(1), 42-53.

# ***CHAPITRE 1 :***

## ***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

## **1. Introduction**

Les médicaments à base de plantes ont une longue histoire d'utilisation documentée pour la guérison depuis des milliers d'années et sont encore largement utilisés dans de nombreuses cultures à travers le monde. Selon une enquête de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) citée par Chan, environ les trois quarts de la population mondiale comptent sur la médecine non conventionnelle pour leurs soins de santé primaires, principalement d'origine végétale. Les progrès de la modernisation devraient permettre d'optimiser les bénéfices des médicaments traditionnels à base de plantes pour la santé publique (**Chan, 2012**).

Ce chapitre est consacré à l'étude des plantes endémiques en Algérie ainsi qu'au commerce des plantes médicinales et des épices, considérées comme une ressource de grande valeur sanitaire et économique. Il met également en lumière les marchés de la médecine traditionnelle et des plantes aromatiques et thérapeutiques, en présentant l'état actuel du marché des plantes médicinales, aromatiques et des épices en Algérie. Le chapitre examine par ailleurs le cadre réglementaire relatif à la contamination de ces ressources par les métaux lourds, avec un accent particulier sur les limites d'apport quotidien tolérable. Enfin, il présente les principales techniques modernes de préparation et d'analyse spectroscopique utilisées pour la détection des métaux dans les matériaux végétaux, permettant ainsi de choisir les méthodes les plus appropriées pour identifier la contamination par les métaux lourds.

## **2. Plantes endémiques du désert en Algérie.**

L'Algérie est le plus grand pays du bassin méditerranéen, de l'Afrique et de la région arabe, avec une superficie totale d'environ 2,4 millions de km<sup>2</sup> et 1 600 km de littoral. En plus d'un climat diversifié, l'Algérie se distingue par une flore riche comprenant 4 000 taxons, 917 genres et 131 familles. De plus, en raison de son histoire ancienne en tant que l'un des premiers berceaux de l'*Homo sapiens* et de la civilisation dans le monde, l'Algérie possède une diversité culturelle importante et riche. Bien que plusieurs études aient été menées pour documenter les connaissances locales sur l'utilisation des plantes médicinales pour traiter diverses maladies (**Benarba, 2015 ; Benarba et al., 2016 ; Chelghoum et al., 2021 ; Mechaala et al., 2021**), le savoir ethnomédicinal ancestral algérien mérite davantage de recherches ethnobotaniques.

Le Sahara algérien est un environnement très hostile avec un climat très sévère. Il fait très chaud et il y a de longues périodes sans pluie. Il pleut rarement et de façon irrégulière. À cause de sa forme géologique et du manque de pluie, cette région a beaucoup d'espèces de plantes. Différents facteurs écologiques influencent beaucoup la composition des plantes et le modèle de végétation dans le nord du désert du Sahara (**Azizi, M.; et al. 2021**).

Une caractéristique importante de cette flore est qu'il y a des espèces qu'on utilise traditionnellement comme plantes médicinales par les populations locales. Ces plantes se sont adaptées aux conditions difficiles et sont encore utilisées aujourd'hui pour leurs propriétés pharmaceutiques. Ce savoir est transmis de génération en génération par la tradition orale (**Bensizerara, D. et al. 2013**).

Les plantes médicinales utilisées pour soigner les humains ont apporté une multitude de remèdes à base de plantes au Sahara, que les populations locales acquièrent, entretiennent et transmettent à la génération suivante (**Adu-Gyamfi, S, 2018**). L'utilisation répandue de la médecine traditionnelle dans les régions arides chaudes, composée principalement de plantes médicinales, est liée à des facteurs culturels et économiques. En conséquence, l'Organisation mondiale de la santé (OMS) encourage les pays membres des régions désertiques à promouvoir et à intégrer les pratiques médicinales traditionnelles dans leurs systèmes de santé (**WHO, 2003**). Les plantes contiennent généralement une variété de produits phytochimiques, également appelés métabolites secondaires, qui peuvent bénéficier à la santé de manière isolée, additive ou synergique (**Kapinova, A.; et al. 2017**).

Cependant, des inquiétudes subsistent quant à la contamination de ces ressources botaniques par des métaux lourds. Ces métaux lourds, qui peuvent provenir des processus industriels et des dépôts atmosphériques, peuvent être facilement assimilés par les plantes médicinales de leur environnement. Cette situation soulève des préoccupations concernant les risques potentiels pour la santé liés à l'ingestion de plantes et d'épices contaminées (**Messaoudi et al., 2022**).

Compte tenu de la dépendance aux produits botaniques dans les soins de santé, en particulier dans les pays en développement, il devient crucial de comprendre les implications de la contamination par les métaux lourds dans la flore médicinale du Sahara algérien. Des recherches supplémentaires sont nécessaires dans ce domaine pour étudier la présence et la concentration des métaux lourds dans ces ressources et fournir des indications sur leur consommation ou utilisation en toute sécurité (**Hemmami, H et al., 2023**).

La flore saharienne algérienne, riche en plantes médicinales endémiques, représente un atout majeur pour la médecine traditionnelle. Toutefois, leur exploitation, souvent sans contrôle sanitaire adéquat, soulève des inquiétudes face aux risques de contamination par diverses sources de pollution. Cette étude vise donc à analyser les teneurs en métaux lourds de ces plantes pour assurer leur sécurité d'utilisation.

### **3. Commerce des plantes médicinales et des épices en Algérie.**

#### **3.1. Marchés de médecine traditionnelle en Algérie**

La médecine traditionnelle, souvent appelée médecine alternative ou complémentaire, connaît un essor notable en Algérie. Différentes pratiques, telles que la médecine prophétique, la "Rokya", et la "Hijâma", gagnent en popularité et forment un secteur prospère (**Cherak, F. Z. 2019**). Les herboristes, ou "Achchab" en arabe, se multiplient dans les marchés pour offrir leurs services médicaux. La médecine arabo-musulmane reste vivante et intégrée aux pratiques contemporaines de médecine traditionnelle en Algérie (**Mechaala, S. et al., 2021**).

Dans les régions désertiques, la flore se compose de plantes éphémères, appelées "achebs", à cycle végétatif court, et de plantes vivaces dotées de caractéristiques adaptées à la sécheresse. La flore locale compte environ 130 espèces réparties sur 40 familles (**Chehma et Djebbar, 2008 ; Hadjadj, S. et al., 2015**).

### 3.2. Les plantes aromatiques produites et consommées en Algérie

En 2011, l'Algérie a produit environ 33 stères de plantes aromatiques, incluant des espèces telles que le romarin et le myrte. Ces volumes contrastent avec ceux des années précédentes : 735,5 stères en 2010 et seulement 23 stères en 2009 (voir tableau I.1). Bien que ces chiffres paraissent insuffisants au vu du potentiel national, ils coïncident avec les données disponibles sur les importations et exportations. La majorité de ces plantes poussent à l'état sauvage, ce qui complique leur évaluation quantitative. Parmi les espèces les plus représentatives figurent le thym, le romarin, le caroubier, l'origan, les feuilles de laurier, l'armoise, le myrte et la menthe pouliot, entre autres (Sahi, L., 2016).

**Tableau I.1.** Dynamique de la production des plantes aromatiques en Algérie (Sahi, L. 2016)

Période	Quantité en stères
2007	1 000,00
2008	2
2009	23
2010	735,5
2011	33

Source : Ministère de l'Agriculture, 2015.

### 3.3. Les herboristes en Algérie

Les herboristes jouent un rôle central dans le marché intérieur des plantes médicinales, avec près de 2 689 herboristes enregistrés au Centre National de Registre de Commerce, dont 688 marchands ambulants dans les marchés communaux. Cette activité est présente dans toutes les wilayas, avec Sétif en tête (445 herboristes), suivie d'Alger (252) et Bordj Bou Arreridj (180). Cependant, certaines wilayas telles que Bechar et Adrar comptent peu d'herboristes, malgré une flore locale prisée pour ses propriétés médicinales, en raison de marchands non déclarés (Sahi, L. 2016).

### 3.4. Marché des épices en Algérie

En raison de la cuisine locale, l'Algérie est un grand consommateur d'épices, dont 131 426 tonnes sont importées annuellement. En 2014, la consommation d'épices atteignait 10 776 tonnes, soit 0,3 kg par habitant par an. Malgré la présence spontanée de certaines de ces épices dans la flore méditerranéenne, la demande accrue pour le poivre, les piments, la cannelle, le curcuma et le gingembre est principalement comblée par des importations de pays comme la Chine, l'Inde, et le Pakistan (Mokkedem O. 2004; Sahi, L. 2016).

Le marché des épices en Algérie est toutefois confronté à des problèmes de contrefaçon et de conservation inadéquate, avec des épices souvent exposées à des conditions qui compromettent leur qualité. Des efforts de l'État pour lutter contre cette fraude sont en cours, bien que des moyens supplémentaires soient nécessaires pour assurer un contrôle efficace (Sahi, L. 2016).

Le dynamisme du marché des plantes médicinales et des épices en Algérie, ainsi que l'absence de réglementation stricte en matière de qualité sanitaire, mettent en évidence une vulnérabilité potentielle du consommateur face à des produits contaminés. L'importation massive, la commercialisation informelle, et l'absence de traçabilité posent des risques non négligeables. Ce contexte économique et social souligne l'importance d'évaluer la qualité sanitaire des produits végétaux vendus, notamment en ce qui concerne la présence de métaux lourds, dans l'objectif de mieux orienter les politiques de contrôle et de prévention.

#### **4. Métaux lourds, les plants médicinales et documents réglementaires**

##### **4.1. Impact des métaux lourds sur les plantes médicinales**

Les métaux constituent des éléments essentiels à la croissance et au développement des plantes, jouant un rôle fondamental dans les processus physiologiques et biochimiques à l'intérieur des cellules végétales. Certains métaux lourds, tels que le fer (Fe), le zinc (Zn), le manganèse (Mn), le cuivre (Cu), le nickel (Ni) et le cobalt (Co), sont indispensables en faibles quantités au bon fonctionnement des processus vitaux des plantes. Ils participent notamment à la stimulation des activités métaboliques et morphologiques, à la régulation de la photosynthèse, à la formation de la chlorophylle et à la fixation de l'azote, en plus de contribuer à la production de composés bioactifs et à la protection de l'ADN contre l'oxydation (Vinogradova et al., 2023 ; Møller et al., 2007). Ces métaux favorisent également l'activité enzymatique et renforcent la capacité antioxydante des plantes, comme c'est le cas du manganèse, qui améliore la résistance aux radicaux libres, et du fer, qui joue un rôle clé dans la réparation de l'ADN ainsi que dans les processus de respiration et de photosynthèse (Hasanuzzaman, M et al., 2022). Cependant, une concentration excessive de ces métaux par rapport aux niveaux optimaux peut entraîner un déséquilibre ionique, des dommages aux membranes cellulaires et une accumulation d'espèces réactives de l'oxygène (ROS), affectant ainsi négativement la croissance des plantes (Vinogradova et al., 2023).

Ainsi, la compréhension du rôle double des métaux (en tant qu'éléments essentiels d'une part, et potentiellement toxiques lorsqu'ils s'accumulent d'autre part) demeure cruciale pour garantir la sécurité et la qualité thérapeutique des plantes médicinales.

##### **4.2. Contamination des plants médicinales**

Un certain nombre d'études se sont concentrées sur l'analyse de la teneur en métaux lourds (HMs) dans les matières végétales médicinales disponibles en pharmacie. Les teneurs moyennes en plomb, cadmium, zinc, cuivre et nickel dans *Hypericum perforatum L.* et *Achillea millefolium L.*, récoltés dans les environs de Dubna, se sont révélées significativement inférieures à celles des échantillons achetés dans le réseau pharmaceutique de la même ville (Kamanina, I.Z et al. 2019). Des résultats similaires ont été obtenus en Inde pour différentes espèces de *Berberis L.* : les échantillons provenant du marché se sont avérés plus contaminés par les métaux lourds, atteignant des niveaux supérieurs aux concentrations maximales admissibles (MPCs) fixées par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) (Srivastava, S.K et al. 2006). Par ailleurs, l'étude de 26 échantillons de produits à base de *Ginkgo biloba L.*, achetés dans des pharmacies de la capitale du Mexique, a révélé que les

teneurs en plomb, arsenic et cadmium dans les compléments alimentaires et les matières végétales médicinales étaient plus élevées que dans les préparations à base de plantes, et que, dans certains cas, les concentrations de plomb et d'arsenic dépassaient les apports journaliers recommandés (10 µg/jour) (Rojas, P. et al. 2021). Une étude similaire a été menée aux Émirats arabes unis, un total de 81 échantillons de plantes médicinales (*comprenant Petroselinum crispum, Ocimum basilicum, Salvia officinalis, Origanum vulgare, Mentha spicata, Thymus vulgaris et Matricaria chamomilla*) achetés sur les marchés de Dubaï, ont été analysés. Les auteurs ont indiqué que 29 % des échantillons dépassaient la concentration maximale admissible (MPC) en cadmium, selon la norme de l'Organisation mondiale de la santé (OMS) fixée à 0,3 mg/kg. Des résultats similaires ont été observés pour le plomb : sa concentration dans les échantillons analysés variait de moins de 1,0 à 23,52 mg/kg, et dans 64 % des échantillons, elle dépassait la MPC établie par l'OMS (10 mg/kg) (Dghaim, R. et al. 2015).

### 4.3. Approche de l'apport quotidien tolérable pour les métaux lourds

Afin d'éviter les risques sanitaires indésirables résultant de l'ingestion excessive de substances toxiques telles que les métaux lourds ou toxiques, des organismes scientifiques internationaux et nationaux, tels que la FAO/OMS, l'Union européenne, etc., ont adopté l'approche du facteur de sécurité pour établir des apports acceptables ou tolérables pour les substances présentant une toxicité seuil. L'apport quotidien acceptable (ADI), l'apport quotidien tolérable (TDI) ou les apports hebdomadaires tolérables provisoires (PTWI) sont utilisés pour décrire les niveaux sûrs de consommation de plusieurs substances toxiques, y compris les métaux toxiques (Zukowska, J., et Biziuk, M. 2008 ).

Pour les substances chimiques ayant des effets toxiques, un apport quotidien tolérable (TDI), c'est-à-dire une estimation de la quantité d'une substance présente dans les aliments, exprimée en fonction du poids corporel ( $\text{mg.kg}^{-1}$  de poids corporel), peut être ingéré tout au long de la vie sans risque sanitaire appréciable. Une exposition dépassant la valeur du TDI pendant de courtes périodes ne devrait pas avoir d'effets nocifs sur la santé. Cependant, des effets aigus peuvent survenir si le TDI est largement dépassé, même sur de courtes périodes. En outre, les contaminants ayant une demi-vie très longue peuvent s'accumuler dans le corps, et les effets chroniques sont le plus souvent observés lorsque des concentrations critiques sont atteintes dans les tissus cibles ( Chowdhury, A. I. et al. 2024).

Les métaux lourds (ML) couramment présents dans l'environnement sont le plomb, le cadmium et le mercure, et leurs principales sources sont les véhicules, les centrales industrielles et thermiques, les incinérateurs de déchets et la production agricole. Les plantes, en particulier les arbres, agissent comme une barrière à la propagation des métaux lourds. Une analyse comparative des approches de régulation des métaux lourds dans les matériaux végétaux médicinaux et les produits médicinaux à base de plantes, adoptées en Russie, en Europe, aux États-Unis et dans les pays asiatiques, a été réalisée. À cette fin, les éditions actuelles des pharmacopées russes, européennes, américaines et asiatiques, ainsi que les normes internationales, ont été étudiées (Tableau I.3.) (Liu, X.; et al. 2023; Erofeeva, E.A 2022).



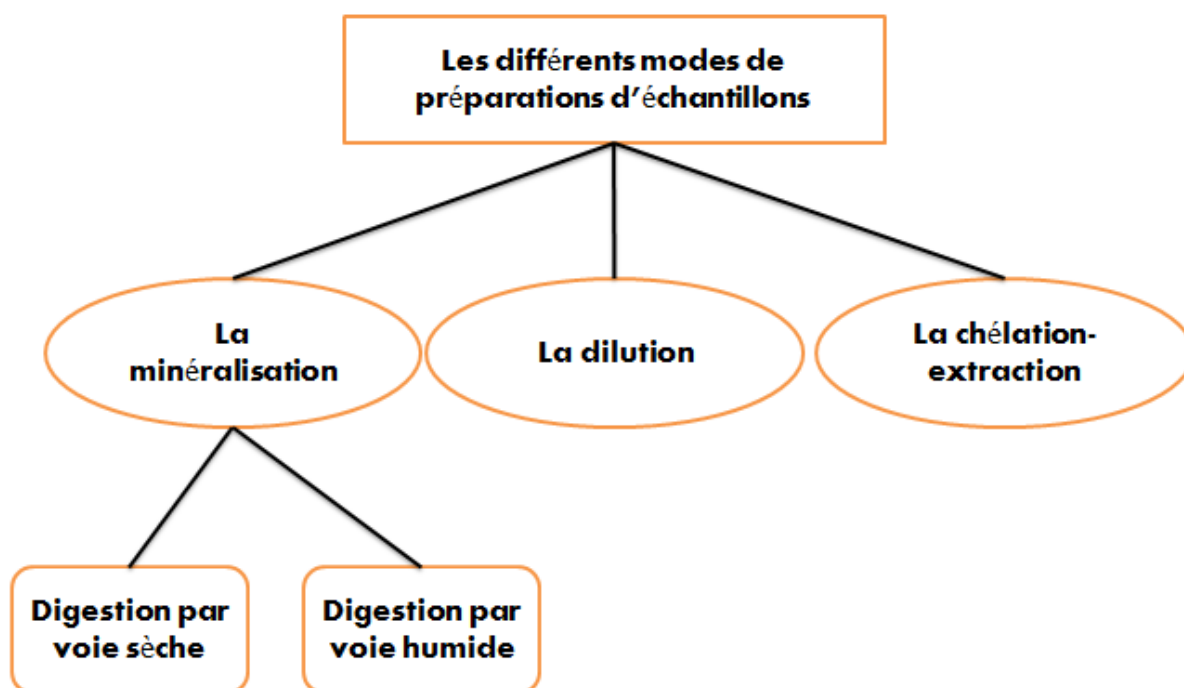
L'analyse comparative des normes internationales met en lumière un manque de cadre réglementaire spécifique en Algérie pour les plantes médicinales et les épices. Cela rend difficile l'évaluation de leur conformité sanitaire et limite les capacités de surveillance. En l'absence de seuils nationaux clairement définis, il devient pertinent d'utiliser les valeurs de référence internationales pour estimer les risques. Cette recherche s'inscrit donc dans une logique de diagnostic préliminaire, en vue de proposer des repères pour une réglementation future adaptée au contexte algérien.

**Tableau I.3.** Concentrations admissibles de métaux lourds selon les documents

Aliments et plantes médicinales	Pharmacopée / Document Réglementaire	Concentrations admissibles (mg/kg).				La référence
		Pb	Cd	Hg	As	
Matériaux végétaux médicinaux et produits médicinaux à base de plantes	Pharmacopée russe	6	1	0,1	0,5 (Laminaria 90)	<i>State Pharmacopoeia of the Russian Federation</i>
Médicaments à base de plantes, herbes médicinales	Pharmacopée européenne	5	1	0,1	Pas de réglementations générales (Laminaria 90)	<i>European Directorate for the Quality of Medicines &amp; HealthCare (EDQM)</i>
Médicaments à base de plantes	Pharmacopée des États-Unis	5	0,5	1,0 (total) méthyl mercure 0,2	Non-organique 2,0	<i>USP44–NF39</i>
Matériaux végétaux médicinaux et produits médicinaux à base de plantes	Pharmacopée de l'Union économique eurasiatique	6	1	0,1	0,5	<i>European Pharmacopoeia, 10th ed.</i>  <i>Pharmacopoeia of the Eurasian Economic Union</i>
Matériaux végétaux médicinaux (organes souterrains)	Pharmacopée de la République populaire de Chine	5	0,3	0,2	2	<i>Pharmacopoeia of the People's Republic of China</i>
Herbes consommées par les humains	Organisation mondiale de la santé	10	0,3	--	1	<b>World Health Organization (WHO)</b>
Médicaments traditionnels chinois à base de plantes	Normes internationales ISO	10	2	3	4	<b>Chen, Y.G. et al. 2021</b>
Préparations médicinales à base de plantes	Pharmacopée ayurvédique	10	0,3	1	3	<b>Debnath, M.; et al. 202</b>
Préparations médicinales à base de plantes	Pharmacopée thaïlandaise	10	0,3	--	4	<b>Chen, Y.G. et al. 2021</b>
Matériaux végétaux médicinaux	Pharmacopée coréenne	5	0,3	0,2	3	<b>Chen, Y.G. et al. 2021</b>

## 5. Techniques de préparation d'échantillons pour l'analyse des métaux dans les matériaux végétaux

Le traitement des échantillons est une étape essentielle tout au long de l'examen des composants des plantes médicinales. Le choix d'une technique appropriée pour le traitement des échantillons est l'un des facteurs les plus critiques pour déterminer la précision de la mesure. La méthode idéale pour préparer les échantillons est celle qui ne produit aucun polluant, présente un temps de réponse rapide, est facile à utiliser, offre une exactitude accrue et fonctionne rapidement. Même pendant le processus de prétraitement des échantillons, divers paramètres doivent être soigneusement pris en compte. Parmi ces paramètres figurent les caractéristiques physiques et chimiques de la matrice, le nombre d'échantillons, l'état des échantillons, la composition du composé à analyser, ainsi que la précision estimée. Il existe trois méthodes de base pour le traitement des échantillons : la digestion humide, la méthode de calcination et la dilution et l'injection directe (Figure I-1)( Sleimi, N et al. 2022).



**Figure I-1.** Méthodes de préparation des échantillons de plantes pour la détection des métaux lourds.

### 5.1. Minéralisation par voie sèche.

Les méthodes de calcination à sec peuvent être appliquées à la minéralisation des matières organiques, des tissus biologiques, des liquides, des plantes et des denrées alimentaires, des boues, etc. Bien maîtrisées, elles assurent la destruction totale de la matière organique ; les éléments associés sont généralement transformés en formes de carbonate ou d'oxyde. Actuellement, ces méthodes sont généralement réalisées à l'aide de fours à moufle entièrement programmables (avec réglage des paliers de montée et de maintien en température), caractérisés par un contrôle efficace de la température et des programmes

thermiques reproductibles. Les évaporations intermédiaires nécessaires jusqu'à siccité sont habituellement effectuées sur des bains de sable ou des plaques chauffantes.

Les creusets de calcination les plus couramment utilisés sont en silice, porcelaine ou platine. La silice vitreuse est un verre constitué presque entièrement de  $\text{SiO}_2$ , avec des impuretés d'oxydes de Na, Al, Fe, Mg et Ti, tandis que le revêtement en porcelaine est un matériau plus complexe contenant des oxydes d'Al, K, Ca et Na (jusqu'à 30 %) en plus de la silice. Pour la silice vitreuse et la porcelaine, la réaction évidente est celle entre l'oxyde de l'analyte et le creuset de calcination, produisant un silicate complexe, ce qui entraîne une perte. Des études avec des traceurs radioactifs ont montré que la rétention des métaux par les récipients en silice vitreuse peut être très significative lors de la calcination à sec. Ce type de réaction se produit clairement, mais dépend de nombreux facteurs. Certains oxydes réagissent beaucoup plus facilement que d'autres et, même si des silicates se forment, certains resteront stables lors de l'attaque acide ultérieure, tandis que d'autres se décomposeront facilement et ne causeront donc pas de pertes. Ces réactions seront, bien entendu, exacerbées si le récipient de calcination est en silice ou en porcelaine, présente un affaiblissement marqué de la structure du silicate ou une surface usée par une utilisation intensive.

Étant donné que l'étendue de telles réactions reste inconnue, l'utilisation alternative de creusets en platine, essentiellement inertes, est beaucoup plus fiable. Ce métal est pratiquement insensible à tous les acides usuels, y compris l'acide fluorhydrique, mais ne peut pas être utilisé pour les procédures de digestion à l'eau régale. Bien sûr, le coût initial du platine est nettement plus élevé que celui des autres types de creusets, mais sa durée de vie est pratiquement illimitée.

## 5.2. Digestion humide

Une étape cruciale avant l'analyse des éléments traces est le prétraitement des échantillons. Pour digérer la matière organique et transformer l'analyte dans une forme appropriée à l'analyse, il est nécessaire de choisir et d'optimiser le processus de digestion afin de supprimer les effets de matrice et d'autres facteurs d'interférence.

La minéralisation par voie humide, également appelée oxydation humide ou digestion humide, est principalement appliquée pour préparer les analyses minérales. Des acides oxydants puissants peuvent être ajoutés à l'échantillon et chauffés pour faciliter la digestion humide en décomposant les composants organiques de l'échantillon. Des mélanges d'acide nitrique et d'acide perchlorique ( $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$ ), d'acide sulfurique ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ ), d'acide chlorhydrique ( $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ ), et de peroxyde d'hydrogène ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ) sont fréquemment utilisés comme agents oxydants. Les températures maximales de digestion varient de 122 à 338 °C à pression ambiante ; elles sont limitées par l'acide ou le mélange d'acides utilisé (**Hu, Z. et al. 2014**). Bien que l'acide chlorhydrique (HCl) soit un acide non oxydant lorsqu'il est utilisé seul, il devient un puissant agent oxydant lorsqu'il est combiné avec de l'acide nitrique (eau régale :  $\text{HCl:HNO}_3$  ; 1:3) (**Mohammed, E.; et al. 2017**). Comme HCl est un acide faiblement réducteur, il est rarement utilisé seul pour décomposer les composés organiques.

L'acide perchlorique ( $\text{HClO}_4$ ) possède des capacités oxydantes et déshydratantes puissantes et réagit fortement avec les substances organiques, surtout lorsqu'il est concentré et chaud. Il est donc conseillé de prétraiter les échantillons contenant des matières organiques en utilisant des solutions de  $\text{HNO}_3$  ou de  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  afin d'éviter des réactions violentes. À l'état anhydre, certains sels de  $\text{HClO}_4$  peuvent s'enflammer spontanément.  $\text{HClO}_4$  a un point d'ébullition élevé de  $203\text{ }^\circ\text{C}$  et est utilisé à une concentration de 72,4 %.

L'acide sulfurique concentré ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) possède le point d'ébullition le plus élevé des acides minéraux ( $338\text{ }^\circ\text{C}$  pour l'acide à 98,3 %). Il a également des propriétés déshydratantes et légèrement oxydantes. Le procédé de minéralisation par voie humide présente de nombreux avantages. En raison des basses températures et de la courte durée d'oxydation, les éléments traces restent généralement en solution avec peu ou pas de perte due à la volatilisation (**Harris, G.K. et al.2017**). Selon Kingston et Jassie, une digestion humide dans un récipient ouvert prend entre une et deux heures pour se terminer, mais peut prendre plus de temps dans certaines circonstances (**Mohammed, E.; et al. 2017**). La minéralisation par voie humide a certains inconvénients : elle nécessite une attention constante de l'opérateur et des réactifs corrosifs ; des taux de consommation d'acide élevés sont nécessaires, ce qui peut créer des interférences et des dommages environnementaux (**Yang, L.; et al. 2013**).

Pendant le processus de digestion, une contamination peut provenir des réactifs, des matériaux du récipient et de l'environnement. Cela pourrait constituer un obstacle imprévu dans l'analyse de l'échantillon et produire des résultats erronés (**Hu, Z. et al. 2014**). De plus, seules quelques échantillons peuvent être traités à la fois (**Harris, G.K. et al.2017**).

Le peroxyde d'hydrogène est un réactif oxydant très prisé, car il se transforme en eau et en oxygène lors de l'oxydation de la matière biologique (**Matusiewicz, H., et al. 1989**). Aucun effet de corrosion acide sur les parois du récipient de digestion en PTFE, aucune formation de sels insolubles avec un anion acide, et aucune altération de la matrice de l'échantillon par un acide ne sont des avantages supplémentaires. En raison de sa forte capacité oxydante, seules de petites quantités de  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont nécessaires, permettant d'obtenir des solutions concentrées d'échantillons. De plus, du  $\text{H}_2\text{O}_2$  de grande pureté est disponible, et de faibles valeurs de concentration de blancs (et donc de faibles limites de détection) peuvent être atteintes. Cependant, une explosion peut se produire si la quantité de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est excessive.

Par ailleurs, des expériences menées par Matusiewicz et al avec des mélanges de  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  ont montré que toutes les versions de digestion avec  $\text{HNO}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  donnaient une digestion complète (**Matusiewicz, H., et al. 1989**). Aucun gain significatif en efficacité n'a été obtenu avec du  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 50 %. L'extension de cette observation à des chauffages par micro-ondes à moyenne pression et à haute température a confirmé cette observation (**Matusiewicz, H. 2001**). Dans cette étude, la digestion avec de l'acide nitrique et l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  n'a pas amélioré l'efficacité de la digestion par rapport à l'utilisation de  $\text{HNO}_3$  seul. Le tableau (I-3) récapitulatif des principales recherches ayant utilisé un mélange ( $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2$ ).

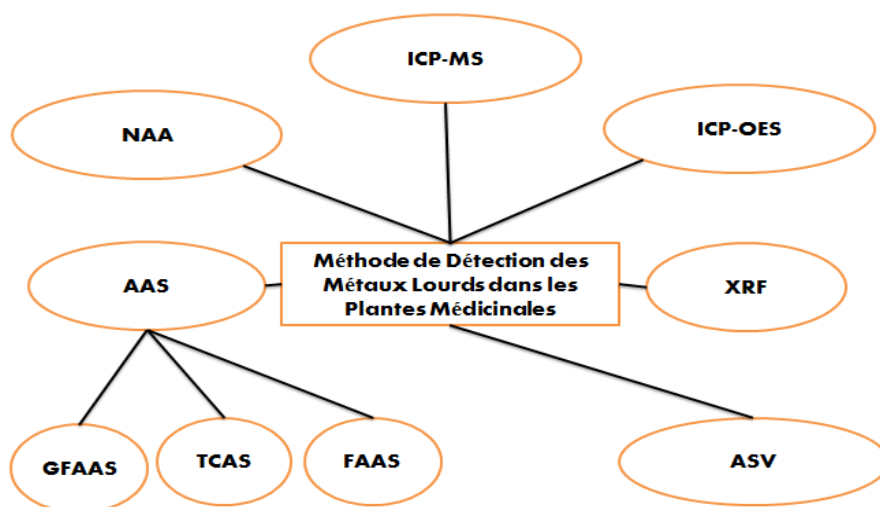
**Tableau (I-4) :** la digestion avec de l'acide nitrique et l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Réactifs	Analytes	Échantillon de plantes	Références
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Zn	Graines de céréales (blé, seigle, orge), bois, écorce et aiguilles d'épicéa et de pin	Rodushkin et al.1999
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6:1)	Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, P, Pb, S, Sr, Ti, V	Mentha piperitae folium et mélange de fleurs de Matricaria chamomilla avec Lavandula officinalis	Szymczycha-Madeja et al.2013
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	As, Cd, Cr, Ni, Pb, V	Boldo, ginseng, thé vert, kava kava	Virgilio et al.2016
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Pb	Ortie, tilleul, millepertuis, pavot somnifère, menthe poivrée, myrtille, mélisse, basilic, cannelle, gingembre, lavande, sauge, romarin, artichaut, mauve, etc.	Tokahoglu 2012
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (4:1)	As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, S, Sn, Sr, V, Zn	Flos Chrysanthemi, thé de chrysanthème (Gongju, Hangbaiju, Boju, Chuju, Huaiju)	Zhang et al. 2014
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (7:2)	Cr, Cu, Fe, Mn, Zn	Trois espèces de Veronica	Živković et al.2011
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Al, As, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Pb, Sb, Se, Sr, V, Zn	Gynostemma pentaphyllum, Camellia sinensis, Morus alba	Nookabkaew et al. 2006
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6:1)	As, Al, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Se, Tl, Pb, V, Zn	Alpinia oxyphylla, échantillons de Morinda officinalis	Zhao et al. 2016
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Al, As, Ag, Ba, Be, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Se, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sb, Tl, V, Zn	14 échantillons de plantes médicinales d'Arabie Saoudite : menthe, camomille allemande, fenugrec, genièvre, curcuma, basilic, hibiscus, cumin, thym, fenouil, graine noire, etc.	Maghrabi et al. 2014
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6:2, v/v)	Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	Prunus domestica L., Ficus carica L., Morus alba L., Vitis vinifera L., Prunus armeniaca L., Malus domestica - fruit	Altundag et al. 2011
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (1:1 v/v)	B, Ca, Fe, K, Mg, Na, Zn	79 échantillons de plantes médicinales (herbes, feuilles, )	Arceusz et al.2010
Réactifs	Analytes	Échantillon de plantes	Références
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Ca, Cd, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Pb, Zn	Graines d'Althaea rosea	Du et al. 2014
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Al, Ag, As, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Se, Zn	Feuilles, tiges et fleurs de Stevia rebaudiana	Hajar et al. 2014
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2:1)	Al, B, Cu, Fe, Mn, Sr, Zn	Alchemilla velebitica : feuilles, fleurs et racines	Juranovic Cindric et al.2015

HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cd, Cu, Fe, Mn, Pb, Zn	Plantes médicinales, aromatiques et épices cultivées dans différentes régions d'Autriche	<b>Chizzola et al.2003</b>
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cd, Cu, Pb, Zn	Échantillons d'Apiaceae, Asteraceae, Ericaceae, Fabaceae, Lamiaceae, Rosaceae	<b>Suchacz et al.2006</b>
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2:1)	Al, As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Zn	Épicéa croate, sarriette, achillée des montagnes, calamint, micromérie, gentiane jaune, sapin argenté : feuilles, fleurs, pousses, racines	<b>I. Juranovic Cindric 2015</b>
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (5:1)	Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Na, Ni, Mn, Sr, Zn	Alisier : écorce, fruits et graines	<b>B. Majić et al.2015</b>
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cd, Cu, Pb, Zn	Aubépine : fleurs, feuilles, fruits	<b>Goji et al.2011</b>
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Se	T. arduini L., T. chamaedrys L., T. flavum L., T. montanum L., T. polium L., T. scordium L. subsp. Scordioides Schreb.	<b>Jurisc R et al.2003</b>
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	As	Contenu en arsenic dans les plantes inférieures (bryophytes et ptéridophytes), feuilles, racines, tiges, plante entière	<b>Madejón et al.2007</b>
HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Al, Ba, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Pb, Zn	Espèces méditerranéennes (Nerium oleander L. et Pinus pinea L.)	<b>Mingorance et al.2007</b>

## 6. Méthode de Détection des Métaux Lourds dans les Plantes Médicinales

Il existe plusieurs techniques, telles que la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS), la spectroscopie d'émission atomique (AES), la fluorescence X (XRF), l'analyse par activation neutronique (NAA), la voltammétrie de redissolution anodique (ASV), la spectroscopie d'absorption atomique couplée à la thermolyse (TCAS), la spectrométrie d'absorption atomique (AAS) et la spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GFAAS), qui sont utilisées pour la quantification des métaux lourds dans les échantillons de plantes médicinales (Figure I-2).



**Figure I-2.** Techniques de détection des métaux lourds dans les échantillons de plantes médicinales.

### 6.1. Spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS)

L'ICP-MS est couramment utilisé pour la détermination de plusieurs éléments à des niveaux de trace et d'ultra trace dans des échantillons liquides avec diverses compositions matricielles. Les limites de détection des analytes peuvent être améliorées jusqu'au niveau de sous-g/L voire de sous-pg/L en utilisant des procédures de séparation et d'enrichissement. La plupart des analyses élémentaires utilisant l'ICP-MS rapportées dans la littérature concernent des matériaux facilement accessibles (**Jeřkovský, M.; et al. 2019**).

La technique ICP-MS possède un large éventail d'applications ; elle est couramment utilisée dans l'analyse des plants, des aliments, l'analyse industrielle et d'autres domaines en raison de sa grande sensibilité, de sa très faible limite de détection, de l'information isotopique, de l'analyse multi-élémentaire et de son rendement élevé (**Satarug, S.; et al 2010**). Malgré ses problèmes d'interférences isobariques atomiques et moléculaires, ainsi que d'interférences multi-élémentaires et son coût élevé (**Satarug, S.; et al 2010**), Une revue de 234 articles sur l'analyse des métaux lourds et des minéraux dans les matériaux médicaux utilisant la spectrométrie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) a trouvé 154 études sur des matériaux d'origine végétale, identifiant 76 éléments, le cuivre étant le plus testé. La plupart des matériaux étudiés provenaient de la médecine traditionnelle chinoise, couvrant racines, tiges et diverses parties, ainsi que certains matériaux d'origine animale et minérale. (**Chen, W., et al 2022**), Un total de 12 éléments ont été mesurés, dont 2 radionucléides : Al, As, Cd, Hg, Co, Cr, Ni, Pb, Sr, Th, U et V. Les métaux lourds sont importants sur le plan écologique et biologique et peuvent être impliqués dans certains symptômes de troubles de santé dans le corps humain. Les échantillons ont été digérés avec un digesteur micro-ondes, et les mesures ont été effectuées avec ICP-MS/MS en mode hélium. ainsi que Mercure, plomb, cadmium et arsenic dans les plantes médicinales et les préparations médicamenteuses apparentées. les métaux toxiques (Cd, As, Hg, Pd) déterminé par ICP-MS dans les plantes médicinales et compléments alimentaires asiatiques et européens (**Filipiak-Szok, A., et al. 2015**).

### 6.2. la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES)

La plupart du temps, cette méthode est combinée avec la spectroscopie d'émission optique. Le matériau est excité par l'absorption d'une charge thermique ou électrique, puis l'émission que le matériau agité produit est analysée. De plus, cette méthode est appliquée aux solides, bien que les fluides soient souvent les échantillons examinés. Elle permet d'analyser plus de 70 éléments différents à des concentrations aussi faibles qu'une partie par million (ppm) (**Bulska, E.; et al. 2017**). Nous aborderons cette technique plus en détail dans le chapitre suivant.

### 6.3. Spectrométrie des rayons X

Lorsqu'un spécimen entre en contact avec des rayons X ou des rayons gamma de haute énergie, il émet des rayons X "secondaires" (ou fluorescents) avec un spectre unique. Cette technique est utilisée dans les analyses géochimiques, la toxicologie ainsi que la paléontologie. Elle est également adoptée dans l'analyse d'éléments et de composés



chimiques, notamment dans l'étude des matériaux métalliques, du verre, des matériaux céramiques et des matériaux de construction (**Kramar, U.. 2017**).

En fluorescence X (XRF), l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X primaires généré par un tube à rayons X. Le collimateur limite la section transversale du faisceau primaire et permet l'excitation d'un point défini de l'échantillon. En raison de cette excitation, un rayonnement de fluorescence est émis. Un détecteur à dispersion d'énergie mesure la distribution d'énergie de ce rayonnement de fluorescence, laquelle est caractéristique des éléments présents dans l'échantillon.

Grâce à ses lectures non destructives et continues, la spectroscopie de fluorescence X (XRF) est devenue une technique fiable pour obtenir des enregistrements élémentaires de haute résolution. Pour plusieurs des objets examinés, les conditions de fonctionnement optimisées améliorent les limites de détection minimales et l'efficacité de détection. La spectrométrie de fluorescence X présente des avantages par rapport à d'autres techniques multi-élémentaires, telles que l'ICP-MS/ICP-OES, comme une préparation limitée pour les échantillons solides, une analyse non destructive, une vitesse globale accrue, une réduction de la production de déchets dangereux et des coûts de fonctionnement réduits. La fluorescence X par réflexion totale (TXRF) utilise un rayonnement incident sur l'échantillon avec un angle inférieur à l'angle critique, le réfléchissant complètement. Les spectromètres de fluorescence X (XRF) sont fréquemment utilisés pour identifier des éléments avec des numéros atomiques allant de 4 (béryllium) à 92 (uranium) à des concentrations allant de 0,1 µg/g à des niveaux de pourcentage élevés (**Brown, R.J.C.; Milton, M.J.T. 2005**).

#### **6.4. Analyses par activation neutronique (NAA)**

La méthode NAA est utilisée pour déterminer les métaux lourds présents dans un matériau végétal en analysant l'énergie et l'intensité des rayons (principalement des rayons gamma) générés par l'irradiation immédiate ou la désintégration des radionucléides. Cette méthode utilise le bombardement de neutrons (**Garg, A.N.; et al. 2022**). La NAA ne nécessite pas de traitement préalable du matériau. Étant une méthode de recherche par excitation, elle implique le bombardement d'atomes avec des neutrons produits par des réacteurs, des accélérateurs ou des sources isotopiques de neutrons ; ainsi, elle est idéale pour la mesure qualitative et quantitative des compositions et des occurrences de divers éléments (**Garg, A.N.; et al. 2022**).

#### **6.5. la voltammétrie de redissolution anodique (ASV)**

En utilisant la technique de détection par balayage différentiel anodique (ASV), il est possible de déterminer simultanément le contenu en métaux lourds dans les plantes médicinales. L'échantillon est préparé par une méthode de calcination à sec, où 1 g de matière végétale en poudre fine est maintenu à 5000 °C pendant 2,5 heures. Une électrode de mercure suspendue et un fil de platine sont utilisés comme électrode de travail et contre-électrode dans ce dispositif voltamétrique simple. Les potentiels sont mesurés par rapport à une électrode de référence en Ag/AgCl et KCl. Avant l'analyse, de l'azote pur (N<sub>2</sub>) est injecté dans l'échantillon pendant 400 secondes. La méthode ASV est plus sensible. Cette technique produit des

résultats précis et reproductibles, mais présente certains inconvénients, comme l'encrassement, et elle est chronophage. Son utilisation est limitée, car les électrodes (E + 0,4 V) d'As et de Hg s'oxydent facilement (**Khamcharoen, W. et al. 2022**).

### **6.6. la spectroscopie d'absorption atomique couplée à la thermolyse (TCAS)**

Selon cette procédure, les matériaux végétaux ou les produits à base de plantes sont chauffés. Lorsque l'échantillon de plante est chauffé à haute température, les détecteurs d'absorption atomique (AA) analysent les vapeurs de métaux lourds thermiquement libérées des métaux lourds moléculaires de l'échantillon de plante. Cette méthode ne nécessite aucun prétraitement des échantillons de plantes. Elle prend moins de temps que d'autres méthodes (quatre minutes par cycle). Elle ne nécessite pas d'étalonnage, permettant ainsi des tests en continu. Cependant, elle présente quelques limitations, comme le fait qu'elle ne peut identifier que le Hg. Les évaluations des niveaux de métaux lourds ne peuvent pas être effectuées simultanément (**Papadopoulos, A. et al. 2022**).

### **6.7. Spectroscopie d'absorption atomique (AAS)**

L'absorption atomique utilise deux types fondamentaux de sources lumineuses, la plus courante étant la lampe à cathode creuse (HCL). La cathode de cette lampe est plaquée avec le métal de l'analyte spécifique. Un courant électrique à l'intérieur de la lampe ionise le gaz de remplissage inerte (néon ou argon), et les ions sont ensuite attirés vers la cathode. Les ions métalliques déposés sur la cathode sont excités par les ions du gaz inerte qui les bombardent. Cette excitation du métal provoque l'émission d'un rayonnement avec des longueurs d'onde similaires à celles de l'analyte.

La lumière de toutes les longueurs d'onde entre dans le monochromateur par une fente d'entrée. Un prisme ou, plus fréquemment, un réseau de diffraction est ensuite utilisé pour séparer la lumière en ses différentes longueurs d'onde. Seule la lumière de la longueur d'onde désirée passe par la fente de sortie jusqu'au détecteur en ajustant la position de cet élément dispersif. Le détecteur mesure l'absorbance, qui est proportionnelle à la concentration. Dans cette méthode, un nébuliseur et une chambre de pulvérisation sont utilisés pour introduire un échantillon. L'effet Venturi entraîne l'aspiration de l'échantillon par le capillaire d'admission. La cellule de flamme la plus couramment utilisée est le brûleur air-acétylène d'une longueur de 10 cm. La flamme produite brûle à une température d'environ 2300 °C, bien que la température précise varie en fonction du rapport carburant/air. Dans la flamme, les molécules sont dissociées et transformées en atomes libres. L'échantillon biomasse doit être incinéré et solubilisé dans un milieu aqueux acide avant d'être introduit dans le nébuliseur (**Bulska, E. et al. 2017**).

La spectroscopie d'absorption atomique (AAS) est généralement la méthode privilégiée par les analystes lorsque les concentrations sont de l'ordre de quelques parties par million (ppm) ou même de quelques parties par milliard (ppb) avec moins de quatre éléments traces différents à mesurer (**Chan, Q.; et al. 2012**). En raison de sa relative simplicité et de son faible coût d'équipement, la spectroscopie d'absorption atomique à flamme (FAAS) est l'une des méthodes les plus utilisées pour déterminer les ions métalliques traces. FAAS est

également la méthode de choix lorsqu'il n'est nécessaire d'identifier qu'un seul ou un petit nombre d'éléments dans un échantillon (**Brown, R.J.C. et al. 2005**).

Une autre variante de l'AAS est la spectrométrie d'absorption atomique à four graphite (GFAAS). Elle consiste à vaporiser un échantillon et à faire passer la vapeur résultante dans un four en graphite, une petite chambre cylindrique en graphite. La vapeur de l'échantillon est alors exposée à un faisceau lumineux qui excite les atomes de l'échantillon. La lumière absorbée par les atomes est mesurée par un détecteur, et l'intensité de l'absorption est utilisée pour déterminer la concentration de l'élément dans l'échantillon. Ainsi, de nombreuses parties de l'équipement nécessaires pour la GFAAS et la FAAS sont les mêmes. Les deux méthodes requièrent la même source lumineuse, le même système de correction de fond, le même dispositif d'isolation des lignes par monochromateur ou polychromateur, un détecteur à photomultiplicateur ou à dispositif à transfert de charge, et un système de lecture. La principale différence réside dans l'atomisation de l'échantillon, qui est réalisée dans un four en graphite pour la GFAAS et dans une flamme d'air/acétylène pour la FAAS (**Hill, S.J et al. 2017**).

La diversité des techniques analytiques disponibles pour la détection des métaux lourds dans les matrices végétales offre plusieurs options, chacune avec ses avantages et limites. Le choix de l'ICP-OES dans cette étude repose sur un compromis entre disponibilité locale, performance analytique, et pertinence par rapport aux objectifs du travail, à savoir la détection fiable et simultanée des métaux toxiques dans des échantillons représentatifs du marché algérien.

## **7. Choix de la Méthode d'Essai**

Il est évident qu'aucune méthode de digestion unique ne peut être utilisée pour déterminer tous les composants (**Hu, Z. et Qi, L 2014**). De nombreux échantillons (biologiques, cliniques, environnementaux, etc.) ont des matrices complexes contenant des produits chimiques inorganiques et des concentrations élevées de solides solubles (c'est-à-dire, sels de Ca, K, Na, Mg, chlorures, phosphates, sulfates). L'étude de ces types de matériaux présente de nombreux défis, tels que l'introduction des échantillons, les interférences non spectrales et les interférences spectrales dans les mesures par émission atomique à plasma couplé inductivement, spectrométrie de masse et méthodes spectroscopiques d'absorption atomique. Par conséquent, les échantillons doivent être minéralisés ou, au moins, dilués pour réduire la quantité de composés concomitants avant analyse afin d'éliminer la matière organique (**Bulska, E. et al. 2017**).

La concentration des analytes dans l'échantillon est une information cruciale car le volume d'échantillon et la dilution du digest en fin de processus peuvent être directement liés à la limite de détection. Lorsque la quantité d'analyte dans les digests est très faible, des systèmes de digestion utilisant des masses d'échantillons plus élevées doivent être envisagés. Cela est souvent le cas pour les éléments toxiques nocifs (tels que As, Cd, Hg et Pb), qui peuvent être présents en tant que contaminants dans les aliments, médicaments et autres matériaux (**Müller, E.I. et al. 2014**). Avant de faire un choix, il est important de prendre en

compte des facteurs tels que la sensibilité et la limite de détection, la précision analytique, les interférences analytiques, le coût, la taille du laboratoire, la spécialisation du laboratoire, et la capacité à contrôler les sources de contamination, ainsi que la capacité multi-élémentaire de la technique analytique (**Bolann, B.J. et al. 2007**).

D'un point de vue pratique, l'utilisateur peut utiliser le Tableau (I-4) pour faire un choix rapide de la méthode d'analyse. Les principaux paramètres de choix sont le nombre d'éléments que l'expérimentateur souhaite déterminer simultanément, le niveau de concentration dans l'échantillon analysé, le nombre d'échantillons et le volume de l'échantillon.

L'une des principales caractéristiques pour choisir une méthode analytique est la limite de détection. Dans le Tableau (I-5), les limites de détection théoriques pour les éléments essentiels et toxiques les plus étudiés sont rassemblées. Alors que l'AAS et la XRF permettent la détermination au niveau ppm, l'ICP-OES et le GFAAS permettent la détermination au niveau ppb, et seule l'ICP-MS permet de déterminer des concentrations très faibles au niveau ppt. Un autre critère important est la capacité de la méthode à analyser plusieurs éléments simultanément. L'AAS est une technique limitée en termes d'analyse multi-élémentaire, mais elle est abordable et nécessite moins de maintenance que d'autres techniques.

**Tableau (I-5)** Critères principaux pour le choix de la méthode d'analyse pour la détermination des éléments traces (**PerkinElmer, 2018**).

		FAAS	XRF	GAAS	ICP-OES	ICP-MS
Numéro d'élément	Unique	x	x			
	Peu			x		
	Plusieurs				x	x
Concentration des éléments	ppm	x	x		x	x
	ppb			x	x	x
	ppt					x
Numéro d'échantillon	Très peu	x	x	x		
	Peu	x	x	x	x	x
	Beaucoup				X	x
Volume d'échantillon	> 5 mL	x	x	x	x	x
	< 1–2 mL		x	x		x

**Tableau. (I-6)** Limites de détection des principaux éléments essentiels et toxiques selon les méthodes analytiques : FAAS, XRF, GFAAS, ICP-OES et ICP-MS.

Z	Éléments essentiels	FAAS (mg/L)	XRF (mg/L)	GFAAS (µg/L)	ICP-OES (µg/L)	ICP-MS (ng/L)
12	Mg	0,1	600	0,004	0,04	0,01
20	Ca	1,5	8	0,01	0,1	0,05
25	Mn	1,5	10	0,005	3	0,05
26	Fe	5	10	0,06	15	0,1
29	Cu	2	1	0,014	5	0,03
30	Zn	1	9	0,0075	1	0,1
34	Se	50	8	0,03	2	0,3
42	Mo	45	6	0,03	0,5	0,03
Z	Éléments toxiques	FAAS (mg/L)	XRF (mg/L)	GFAAS (µg/L)	ICP-OES (µg/L)	ICP-MS (ng/L)
33	As	20	10	0,05	15	0,3
46	Pb	20	4	0,04	15	0,01
48	Cd	0,8	20	0,002	1,5	0,06
80	Hg	300	5	0,6	0,5	1

### Choix méthodologique

Dans le cadre de ce travail, la méthode analytique retenue pour la quantification des métaux lourds dans les échantillons de plantes médicinales et d'épices est la spectroscopie d'émission optique à plasma à couplage inductif (ICP-OES). Ce choix s'explique par plusieurs facteurs essentiels. D'une part, l'ICP-OES offre une bonne sensibilité pour la détection simultanée de plusieurs éléments métalliques à l'état de traces, avec des limites de détection souvent suffisantes pour les niveaux attendus dans les matrices végétales. D'autre part, cette technique est plus disponible dans les laboratoires universitaires algériens par rapport à d'autres techniques plus coûteuses telles que l'ICP-MS. Elle permet également une analyse rapide d'un grand nombre d'échantillons avec un coût relativement modéré par analyse.

Ce choix méthodologique est en adéquation avec les objectifs de cette recherche, qui visent à évaluer la présence de métaux toxiques dans des produits largement consommés par la population, et à estimer les risques sanitaires potentiels. Grâce à sa capacité multi-élémentaire et à sa précision, l'ICP-OES permet de générer des données fiables et comparables aux normes internationales, renforçant ainsi la pertinence des résultats obtenus et leur utilité pour la santé publique.

## **8. Synthèse du chapitre**

Les plantes médicinales et les épices continuent de jouer un rôle central dans les pratiques de soins de santé, les plantes désertiques représentant une ressource médicinale précieuse. Cependant, cette biodiversité est de plus en plus menacée par la contamination aux métaux lourds, résultant des activités humaines lors du stockage, de l'exposition et des dépôts atmosphériques, ce qui constitue un problème majeur de santé publique.

En Algérie, le commerce des épices et des plantes médicinales connaît un essor considérable, mais il fait face à plusieurs défis, notamment une forte dépendance aux importations et l'absence de contrôle strict de la qualité. Ce contexte met en évidence la nécessité urgente de renforcer les mécanismes de surveillance.

La détection des métaux lourds repose sur des techniques analytiques spécifiques, notamment l'ICP-OES et la XRF, choisies dans cette étude pour leur accessibilité, leur précision et leur adéquation aux contraintes locales. Ces méthodes permettent une évaluation fiable de la contamination métallique dans les échantillons de plantes. En l'absence de normes nationales claires, les seuils de sécurité recommandés par des organisations internationales (Organisation Mondiale de la Santé, Union Européenne et Université de São Paulo) seront utilisés comme références pour l'interprétation des résultats.

Ainsi, cette étude vise à évaluer la teneur en métaux lourds de certaines plantes médicinales locales et épices commercialisées en Algérie, à estimer les risques sanitaires qui y sont associés et à contribuer à l'élaboration future de normes nationales appropriées pour mieux protéger la santé des consommateurs. Les chapitres suivants présenteront la méthodologie appliquée, les résultats obtenus et l'évaluation des risques sanitaires pour les consommateurs algériens.

## 9. Les références

### A

- Adu-Gyamfi, S. (2018). From vital force to the scientific or an admixture: A historical discourse on individuals value for indigenous medical practices in Ghana. *Journal of Basic and Applied Research International*, 2018, 1-23.
- Ilbert, H., Hoxha, V., & Sahi, L. (2016). *Le marché des plantes aromatiques et médicinales: analyse des tendances du marché mondial et des stratégies économiques en Albanie et en Algérie [Rapport final]* (Doctoral dissertation, CIHEAM-IAMM; FranceAgriMer).
- Alinia-Ahandani, E., Nazem, H., & Malekirad, A. A. (2022). The safety evaluation of toxic elements in medicinal plants: A systematic review. *Journal of Human, Environment, and Health Promotion*, 8 , 62–68.
- Altundag, H., & Tuzen, M. (2011). Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi-element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology*, 49 , 2800–2807. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.07.070>
- Arceusz, A., Radecka, I., & Wesolowski, M. (2010). Identification of diversity in elements content in medicinal plants belonging to different plant families. *Food Chemistry*, 120 , 52–58.
- Assimomytis, N., Papadopoulos, A., & Varvaresou, A. (2022). Sample preparation of cosmetic products for the determination of heavy metals. *Cosmetics*, 9 , 21. <https://doi.org/10.3390/cosmetics9010021>
- Alinia-Ahandani, E., Nazem, H., & Malekirad, A. A. (2022). The safety evaluation of toxic elements in medicinal plants: A systematic review. *Journal of Human, Environment, and Health Promotion*, 8, 62–68.
- Akıncı, G. (2011). Comparison of acid digestion techniques to determine heavy metals in sediment and soil samples. *Gazi University Journal of Science*, 24(1), 29–34.
- Alinia-Ahandani, E., Nazem, H., Malekirad, A. A., & Fazilati, M. (2022). The safety evaluation of toxic elements in medicinal plants: A systematic review. *Journal of Human Environment & Health Promotion*, 8, 62–68.
- Albakaa, A. R. M., Ameen, D. S. M., Abed, N. K., Jabbar, Z. A., & Musaa, L. A. (2021). Quantification of Ca, K, Mg, Zn and Fe elements in grape leaves from different regions of Iraq by atomic absorption spectroscopy. *Journal of Physics: Conference Series* , 1853 , 012018.
- Aslam, S., & Yousafzai, A. M. (2017). Chromium toxicity in fish: A review article. *Journal of Entomology and Zoology Studies*, 5(5), 1483–1488.

Altundag, H., & Tuzen, M. (2011). Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi-element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology*, 49, 2800–2807. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.07.070>

Arceusz, A., Radecka, I., & Wesolowski, M. (2010). Identification of diversity in elements content in medicinal plants belonging to different plant families. *Food Chemistry*, 120, 52–58. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.09.070>

Aslam, S., & Yousafzai, A. M. (2017). Chromium toxicity in fish: A review article. *Journal of Entomology and Zoology Studies*, 5(5), 1483–1488.

Azzi, R., Chaouche, T. M., Belyagoubi, Benhammou, N., Djabou, N., & Gaouar, S. B. S. (2021). Aromatic and medicinal plants: Virtues and development prospects. *Genetics & Biodiversity Journal*, 5(2).

## B

Barnes, R. M., Júnior, D. S., & Krug, F. J. (2014). Introduction to sample preparation for trace element determination. In É. M. de M. Flores (Ed.), *Microwave-assisted sample preparation for trace element analysis* (pp. 1–58). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59420-4.00001-1>

Benarba, B., Belabid, L., Righi, K., Bekkar, A. A., Elouissi, M., Khaldi, A., & Hamimed, A. (2015). Ethnobotanical study of medicinal plants used by traditional healers in Mascara (North-West of Algeria). *Journal of Ethnopharmacology*, 175, 626–637. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2015.09.030>

Benarba, B. (2016). Medicinal plants used by traditional healers from South-West Algeria: An ethnobotanical study. *Journal of Intercultural Ethnopharmacology*, 5(4), 320–330. <https://doi.org/10.5455/jice.20160814115725>

Bensizerara, D. (2013). Antimicrobial activity of xerophytic plant (*Cotula cinerea* Delile) extracts against some pathogenic bacteria and fungi. *Jordan Journal of Biological Sciences*, 6(4), 266–271.

Bolann, B. J., Rahil-Khazen, R., Henriksen, H., Isrenn, R., & Ulvik, R. J. (2007). Evaluation of methods for trace-element determination with emphasis on their usability in the clinical routine laboratory. *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*, 67(4), 353–366. <https://doi.org/10.1080/00365510601095269>

Bulska, E., & Rusczyńska, A. (2017). Analytical techniques for trace element determination. *Physical Sciences Reviews*, 2(5), 20178002.

Bolann, B. J., Rahil-Khazen, R., Henriksen, H., Isrenn, R., & Ulvik, R. J. (2007). Evaluation of methods for trace-element determination with emphasis on their usability in the clinical routine laboratory. *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation*, 67(4), 353–366. <https://doi.org/10.1080/00365510601095269>



Bulska, E., & Ruszczyńska, A. (2017). Analytical techniques for trace element determination. *Physical Sciences Reviews*, 2, 20178002. <https://doi.org/10.1515/psr-2017-0002>

Bolann, B. J., Rahil-Khazen, R., Henriksen, H., Isrenn, R., & Ulvik, R. J. (2007). Evaluation of methods for trace-element determination with emphasis on their usability in the clinical routine laboratory. *Scandinavian Journal of Clinical and Laboratory Investigation* , 67 , 353–366.

Brown, R. J. C., & Milton, M. J. T. (2005). Analytical techniques for trace element analysis: An overview. *Trends in Analytical Chemistry* , 24 , 266–274.

Bulska, E., & Ruszczyńska, A. (2017). Analytical techniques for trace element determination. *Physical Sciences Reviews* , 2 , 20178002.

## C

- Chelghoum, M., Khitri, W., Bouzid, S., & Lakermi, A. R. (2021). New trends in the use of medicinal plants by Algerian diabetic patients, considerations of herb–drug interactions. *Journal of Ethnopharmacology*, 274, 113984. <https://doi.org/10.1016/j.jep.2021.113984>

- Chizzola, R., Michitsch, H., & Franz, C. (2003). Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices, and medicinal plants from Austria. *European Food Research and Technology*, 216 , 407–411. <https://doi.org/10.1007/s00217-003-0670-4>

Cal-Prieto, M. J., Felipe-Sotelo, M., Carlosena, A., Andrade, J. M., López-Mahía, P., Muniategui, S., & Prada, D. (2002). Slurry sampling for direct analysis of solid materials by electrothermal atomic absorption spectrometry (ETAAS). A literature review from 1990 to 2000. *Talanta* , 56 , 1–51.

Chizzola, R., Michitsch, H., & Franz, C. (2003). Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices and medicinal plants from Austria. *European Food Research and Technology*, 216 , 407–411.

Canada Health. (2018). Guidelines for Canadian drinking water quality: Guideline technical document - Chromium. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-chromium.html>

Canada Health. (2018). *Guidelines for Canadian drinking water quality: Guideline technical document – Chromium*. <https://www.canada.ca/en/health-canada/services/publications/healthy-living/guidelines-canadian-drinking-water-quality-guideline-technical-document-chromium.html>

Carter, J. A., Barros, A. I., Nóbrega, J. A., & Donati, G. L. (2018). Traditional calibration methods in atomic spectrometry and new calibration strategies for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Frontiers in Chemistry*, 6, 504. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00504>

Carter, J. A., Barros, A. I., Nóbrega, J. A., & Donati, G. L. (2018). Traditional calibration methods in atomic spectrometry and new calibration strategies for inductively coupled plasma mass spectrometry. *Frontiers in Chemistry*, 6, 504. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00504>

Chandrasiri, G. U., Mubarak, M. N. A., Mahatantila, K., & Mahanama, K. R. R. (2019). Single laboratory validation of determination of 13 trace elements in rice by ICP-MS with an overview of challenges encountered. *American Journal of Analytical Chemistry*, 10(9), 367–376. <https://doi.org/10.4236/ajac.2019.109029>

Chehma, A., & Djebar, M. R. (2008). Les espèces médicinales spontanées du Sahara septentrional algérien: distribution spatio-temporelle et étude ethnobotanique. *Synthèse: Revue des Sciences et de la Technologie*, 17, 36-45.

Cherak, F. Z. (2019). La roqya, une forme d'automédication chez les possédés et les ensorcelés (Algérie, Égypte, France)? *Anthropologie & Santé. Revue internationale francophone d'anthropologie de la santé*, (18).

Chizzola, R., Michitsch, H., & Franz, C. (2003). Monitoring of metallic micronutrients and heavy metals in herbs, spices, and medicinal plants from Austria. *European Food Research and Technology*, 216, 407–411. <https://doi.org/10.1007/s00217-003-0670-4>

Cohen, D. (2007). Protocols for the sampling and trace element analysis of biomass. In *Coal-biomass cofiring handbook* (pp. 63–106). CRC for Coal in Sustainable Development.

Chan, Q., & Caruso, J. A. (2012). Chapter 14-Plasma-based gas chromatography detectors. In C. F. Poole (Ed.), *Gas chromatography* (pp. 355–373). Amsterdam, Netherlands: Elsevier. ISBN 978-0-12-385540-4.

Chen, W., Yang, Y., Fu, K., Zhang, D., & Wang, Z. (2022). Progress in ICP-MS analysis of minerals and heavy metals in traditional medicine. *Frontiers in Pharmacology*, 13. <https://doi.org/10.3389/fphar.2022.891273>.

Chen, Y. G., Huang, J. H., Luo, R., Ge, H. Z., Wołowicz, A., Wawrzekiewicz, M., Gładysz-Płaska, A., Li, B., Yu, Q. X., & Kołodyńska, D., et al. (2021). Impacts of heavy metals and medicinal crops on ecological systems, environmental pollution, cultivation, and production processes in China. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 219, 17.

Chowdhury, A. I., Shill, L. C., Raihan, M. M., Rashid, R., Bhuiyan, M. N. H., Reza, S., & Alam, M. R. (2024). Human health risk assessment of heavy metals in vegetables of Bangladesh. *Scientific Reports*, 14 (1), 15616.

## D

- Dghaim, R., Al Khatib, S., Rasool, H., & Ali Khan, M. (2015). Determination of heavy metals concentration in traditional herbs commonly consumed in the United Arab Emirates. *Journal of Environmental and Public Health*, 2015, 1–6.

- Du, W., Liu, F., Bai, X., & Tian, S. (2014). Determination of the trace element contents of *Althaea rosea* seeds by atomic absorption spectrometry and evaluation using multivariate analysis. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6, 10–15.

Du, W., Liu, F., Bai, X., & Tian, S. (2014). Determination of the trace element contents of *Althaea rosea* seeds by Atomic Absorption Spectrometry and evaluation using multivariate analysis. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6, 10–15.

- Debnath, M., Paul, N., Bhattacharya, S., Biswas, M., & Haldar, P. K. (2020). Formulation and assessment of microbial and heavy metal contents of Vidangadilouham: A classical Ayurvedic formulation. *International Journal of Herbal Medicine*, 8, 101–102.

Du, W., Liu, F., Bai, X., & Tian, S. (2014). Determination of the trace element contents of *Althaea rosea* seeds by atomic absorption spectrometry and evaluation using multivariate analysis. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 6, 10–15.

de Villiers, A., Alberts, P., Tredoux, A. G. J., & Nieuwoudt, H. H. (2012). Analytical techniques for wine analysis: An African perspective; a review. *Analytica Chimica Acta*, 730, 2–23.

## E

- European Food Safety Authority. (2012). Lead dietary exposure in the European population. *EFSA Journal*, 10(6), 2831. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2012.2831>

EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain. (2014). Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. *EFSA Journal*, 12(3), 3595. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3595>

Erofeeva, E. A. (2022). Hormesis in plants: Its common occurrence across stresses. *Current Opinion in Toxicology*, 30, 100333.

EFSA Panel on Contaminants in the Food Chain. (2014). Scientific opinion on the risks to public health related to the presence of chromium in food and drinking water. *EFSA Journal*, 12(3), 3595. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2014.3595>

European Food Safety Authority. (2012). Lead dietary exposure in the European population. *EFSA Journal*, 10(6), 2831. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2012.2831>

European Directorate for the Quality of Medicines & HealthCare (EDQM). (2019). *European Pharmacopoeia* (10th ed., Vol. 1, p. 4370). Strasbourg, France: Council of Europe.

## F

Filipiak-Szok, A., Kurzawa, M., & Szlyk, E. (2015). Determination of toxic metals by ICP-MS in Asiatic and European medicinal plants and dietary supplements. *Journal of Trace*

Elements in Medicine and Biology , 30 , 54–58.

<https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.10.008>.

## G

- Goji, G., & Dinulica, F. (2011). Distribution of some heavy metals in different hawthorn organs. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov, Series II*, 4 , 47–52.

Garg, A. N., Singh, R., Maharia, R. S., Dutta, R. K., & Datta, A. (2022). Quantification of minor, trace, and toxic elements in stems of *Santalum album* (L.), *Mangifera indica* (L.) and *Tinospora cordifolia* by instrumental neutron activation analysis. *Journal of Plant Science and Phytopathology* , 6 , 8–14.

Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020). The effects of cadmium toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(11), 3782. <https://doi.org/10.3390/ijerph17113782>

Goji, G., & Dinulica, F. (2011). Distribution of some heavy metals in different Hawthorn organs. *Bulletin of the Transilvania University of Brasov, Series II*, 4 , 47–52.

Genchi, G., Sinicropi, M. S., Lauria, G., Carocci, A., & Catalano, A. (2020). The effects of cadmium toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(11), 3782. <https://doi.org/10.3390/ijerph17113782>

## H

- Hadjadj, S., Bayoussef, Z., El Hadj-Khelil, A. O., Beggat, H., Bouhafs, Z., Boukaka, Y., ... & Tey, M. (2015). Ethnobotanical study and phytochemical screening of six medicinal plants used in traditional medicine in the Northeastern Sahara of Algeria (area of Ouargla). *Journal of medicinal plants research*, 9(41), 1049-1059.

- Haider, T., Haider, M., Wruss, W., Sommer, R., & Kundi, M. (2002). Lead in drinking water of Vienna in comparison to other European countries and accordance with recent guidelines. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 205 (5), 399–403. <https://doi.org/10.1078/1438-4639-00160>

-Hajar, E. W. I., Sulaiman, A. Z. B., & Sakinah, A. M. M. (2014). Assessment of heavy metals tolerance in leaves, stems, and flowers of *Stevia rebaudiana* plant. *Procedia Environmental Sciences*, 20 , 386–393.

- Harris, G. K., & Marshall, M. R. (2017). Ash analysis. In *Food analysis* (pp. 287-297). Cham: Springer International Publishing.

- Hasanuzzaman, M., Bhuyan, M. H. M. B., Zulfikar, F., Raza, A., Mohsin, S. M., Al Mahmud, J., Fujita, M. (2022). Reactive oxygen species and antioxidant defense in plants under abiotic stress: Revisiting the crucial role of a universal defense regulator. *Antioxidants*, 11(3), 555.

- Hemmami, H., Seghir, B. B., Zeghoud, S., Ben Amor, I., Kouadri, I., Rebiai, A., Zaater, A., Messaoudi, M., Benchikha, N., Sawicka, B., et al. (2023). Desert Endemic Plants in Algeria: A Review on Traditional Uses, Phytochemistry, Polyphenolic Compounds and Pharmacological Activities. *Molecules*, 28(4), 1834.

<https://doi.org/10.3390/molecules28041834>

He, P., Lu, Y., Liang, Y., Chen, B., Wu, M., Li, S., He, G., & Jin, T. (2013). Exposure assessment of dietary cadmium: Findings from Shanghainese over 40 years, China. *BMC Public Health*, 13, 590. <https://doi.org/10.1186/1471-2458-13-590>

Hill, S. J., & Fisher, A. S. (2017). Atomic absorption, methods, and instrumentation. In J. C. Lindon, G. E. Tranter, & D. W. Koppenaal (Eds.), *Encyclopedia of spectroscopy and spectrometry* (3rd ed., pp. 37–43). Academic Press.

Hu, S., Xue, J., Lin, Y., Yu, J.-P., & Zhou, J. (2014). Determination of rare earth elements in navel oranges from different geographical regions of China by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Analytical Letters*, 47 , 1400–1408.

Hwang, Y.-H., Ko, Y., Chiang, C.-D., Hsu, S.-P., Lee, Y.-H., Yu, C.-H., Chiou, C.-H., Wang, J.-D., & Chuang, H.-Y. (2004). Transition of cord blood lead level, 1985–2002, in the Taipei area and its determinants after the cease of leaded gasoline use. *Environmental Research*, 96(3), 274–282. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2004.01.006>

Hyder, Z., Rizwani, G. H., Ahmed, I., Shareef, H., Azhar, I., & Aqeel, E. (2022). Determination of heavy metals content, lead (Pb), mercury (Hg), cadmium (Cd), nickel (Ni), and copper (Cu) with risk assessment to human consumption as a food and medicine in herbal species through Atomic Absorption Spectroscopy. *Research Square*, 1, 1–16.

- Hu, S., Xue, J., Lin, Y., Yu, J.-P., & Zhou, J. (2014). Determination of rare earth elements in navel oranges from different geographical regions of China by inductively coupled plasma-mass spectrometry. *Analytical Letters*, 47 , 1400–1408.

## J

Ješkovský, M., Kaizer, J., Kontul, I., Lujaniené, G., Müllerová, M., & Povinec, P. P. (2019). Analysis of environmental radionuclides. In M. F. L'Annunziata (Ed.), *Handbook of radioactivity analysis* (4th ed., Vol. 2, pp. 137–261). Academic Press.

Juranovic Cindric, I., Zeiner, M., Pozgaj, M., Silic, T., & Stinger, G. (2015). Elemental characterization of the medicinal plant *Alchemilla velebitica* . *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 31 , 274–278.

Jurisc, R., Vladimir-Knezevic, S., Kaloera, Z., & Grgic, J. (2003). Determination of selenium in *Teucrium* species by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Zeitschrift für Naturforschung C*, 58 , 143–145.

## K

Kamanina, N. V., Vinogradova, S. V., & Chaplygin, V. A. (2019). Assessment of heavy metal contamination in medicinal herbs sold in pharmacies. *Environmental Monitoring and Assessment*, 191(5), 314.

Kapinova, A., Stefanicka, P., Kubatka, P., Zubor, P., Uramova, S., Kello, M., ... & Kruzliak, P. (2017). Are plant-based functional foods better choice against cancer than single phytochemicals? A critical review of current breast cancer research. *Biomedicine & Pharmacotherapy*, 96, 1465-1477.

Khamcharoen, W., Duchda, P., Songsrirote, K., Ratanawimarnwong, N., Limchoowong, N., Jittangprasert, P., ... & Siangproh, W. (2022). An application of miniaturized electrochemical sensing for determination of arsenic in herbal medicines. *Analytical Methods*, 14(32), 3087-3093.

Kiciński, W., & Dyjak, S. (2020). Transition metal impurities in carbon-based materials: Pitfalls, artifacts and deleterious effects. *Carbon*, 168, 748–845.  
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2020.07.081>

Kumar, A., Cabral-Pinto, M. M. S., Chaturvedi, A. K., Shabnam, A. A., Subrahmanyam, G., Mondal, R., Gupta, D. K., Malyan, S. K., Kumar, S. S., Khan, S. A., & et al. (2020). Lead toxicity: Health hazards, influence on food chain, and sustainable remediation approaches. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(7), 2179.  
<https://doi.org/10.3390/ijerph17072179>

## L

Lawi, D. J., Abdulwhaab, W. S., & Abojassim, A. A. (2022). Health risk study of heavy metals from consumption of drugs (solid and liquid) samples derived from medicinal plants in Iraq. *Biological Trace Element Research*, 9, 1–13. [https://doi.org/\[CrossRef\]](https://doi.org/[CrossRef])

Laitinen, H. A. (1988). History of trace analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 93 (3), 175–185. <https://doi.org/10.6028/jres.093.015>

## M

- Madejón, P., & Lepp, N. W. (2007). Arsenic in soils and plants of woodland regenerated on an arsenic-contaminated substrate: A sustainable natural remediation? *Science of the Total Environment*, 379 , 256–262.

- Maghrabi, I. A. (2014). Determination of some mineral and heavy metals in Saudi Arabia popular herbal drugs using modern techniques. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 8 , 1000–1005.

Majić, B., Šola, I., Likić, S., Juranović Cindrić, I., & Rusak, G. (2015). Characterisation of *Sorbus domestica* L. bark, fruits and seeds: Nutrient composition and antioxidant activity. *Food Technology and Biotechnology*, 53 , 463–471.

- Matusiewicz H., Sturgeon R., Berman S.S. (1989) - Trace element analysis of biological material following pressure digestion with nitric acid-hydrogen peroxide and microwave heating. *J. Anal. At. Spectrom.* 4: 323-327
- Matusiewicz, H. (2001). Critical evaluation of the effectiveness of nitric acid oxidizing systems: pressurized microwave-assisted digestion procedure. *Chemia Analytyczna*, 46, 897-905.
- Messaoudi, M.; Benarfa, A.; Ouakouak, H.; Begaa, S. (2022). Determination of some chemical elements of common spices used by Algerians and possible health risk assessment. *Biological Trace Element Research*, 200, 2498–2509.
- Mechaala, S., Bouatrous, Y., & Adouane, S. (2021). Traditional knowledge and diversity of wild medicinal plants in El Kantara's area (Algerian Sahara gate): An ethnobotany survey. *Acta Ecologica Sinica*, 42, 33–45. doi:10.1016/j.chnaes.2021.01.007
- Mingorance, M. D., Valdés, B., & Rossini Oliva, S. (2007). Strategies of heavy metal uptake by plants growing under industrial emissions. *Environmental International*, 33 , 514–520.
- Mokkedem O. (2004). Les plantes médicinales et aromatiques en Algérie : situation et perspectives. In : Actes du séminaire international sur le développement du secteur des plantes aromatiques et médicinales dans le bassin méditerranéen, Djerba, 1-3 juin 2004. IRA-ICARDA, ARS-USDA. p. 28-36.
- Mohammed, E.; Mohammed, T.; Mohammed, A. Optimization of an Acid Digestion Procedure for the Determination of Hg, As, Sb, Pb and Cd in Fish Muscle Tissue. *Methods X* **2017**, 4, 513–523.
- Møller, I. M., Jensen, P. E., & Hansson, A. (2007). Oxidative modifications to cellular components in plants. *Annual Review of Plant Biology*, 58, 459–481.
- Müller, E. I., Mesko, M. F., Moraes, D. P., Korn, M. d. G. A., & Flores, É. M. M. (2014). Wet digestion using microwave heating. In É. M. de M. Flores (Ed.), *Microwave-assisted sample preparation for trace element analysis* (pp. 99–142). Elsevier.  
<https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59420-4.00004-7>
- Nookabkaew, S., Rangkadilo, N., & Satayavivad, J. (2006). Determination of trace elements in herbal tea products and their infusions consumed in Thailand. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54 , 6939–6944.
- Papadopoulos, A., Assimomytis, N., & Varvaresou, A. (2022). Sample preparation of cosmetic products for the determination of heavy metals. *Cosmetics*, 9(21).  
[https://doi.org/\[CrossRef\]](https://doi.org/[CrossRef])
- Rodushkin, I., Ruth, T., & Huhtasaari, A. (1999). Comparison of two digestion methods for elemental determinations in plant material by ICP techniques. *Analytica Chimica Acta*, 378 , 191–200.

Rojas, J., Martínez, C., & Pérez, G. (2021). Heavy metals in dietary supplements and herbal preparations based on Ginkgo biloba L. sold in Mexico City. *Journal of Food Composition and Analysis*, 97, 103768.

## S

- Sahi, L. (2016). La dynamique des plantes aromatiques et médicinales en Algérie [Troisième partie]. Le marché des plantes aromatiques et médicinales: analyse des tendances du marché mondial et des stratégies économiques en Albanie et en Algérie, (73), 101-140.

- Schaefer, H. R., Dennis, S., & Fitzpatrick, S. (2020). Cadmium: Mitigation strategies to reduce dietary exposure. *Journal of Food Science*, 85 (2), 260–267.  
<https://doi.org/10.1111/1750-3841.15044>

Sleimi, N., Bankaji, I., Kouki, R., Dridi, N., Duarte, B., & Caçador, I. (2022). Assessment of extraction methods of trace metallic elements in plants: Approval of a common method. *Sustainability*, 14(3), 1428.

Suchacz, B., & Wesolowski, M. (2006). The recognition of similarities in trace elements content in medicinal plants using MLP and RBF neural networks. *Talanta*, 69 , 37–42.

Srivastava, R., Kumar, D., & Gupta, S. K. (2006). Assessment of heavy metal contamination in market samples of medicinal plants from India. *Environmental Monitoring and Assessment*, 118(1–3), 221–230.

Szymczycha-Madeja, A., Welna, M., & Zyrnicki, W. (2013). Multi-element analysis, bioavailability and fractionation of herbal tea products. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 24 , 777–787.

Satarug, S., Garrett, S. H., Sens, M. A., & Sens, D. A. (2010). Cadmium, environmental exposure, and health outcomes. *Environmental Health Perspectives*, 118(2), 182–190.  
<https://doi.org/10.1289/ehp.0901234>

Tormen, L., Gil, R. A., Frescura, V. L. A., Martinez, L. D., & Curtius, A. J. (2012). The use of electrothermal vaporizer coupled to the inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic, selenium and transition metals in biological samples treated with formic acid. *Analytica Chimica Acta*, 717, 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.12.036>

## T-Z

- Tokaloğlu, S. (2012). Determination of trace elements in commonly consumed medicinal herbs by ICP-MS and multivariate analysis. *Food Chemistry*, 134 , 2504–2508.  
<https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.04.076>

Trumbo, P., Yates, A. A., Schlicker, S., & Poos, M. (2001). Dietary reference intakes: Vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. *Journal of the American Dietetic Association*, 101(3), 294–301. [https://doi.org/10.1016/S0002-8223\(01\)00078-5](https://doi.org/10.1016/S0002-8223(01)00078-5)



Virgilio, A., Amais, R. S., Schiavo, D., Gomes Neto, J. A., & Nóbrega, J. de A. (2016). Elemental analysis of phytotherapeutic products by inductively coupled plasma–tandem mass spectrometry. *Analytical Letters* . <https://doi.org/10.1080/00032719.2016.1195839> .

Vinogradova, S. V., Chaplygin, V. A., & Buskunova, A. V. (2023). Heavy metals in medicinal plants: Sources, accumulation, and risk assessment. *Horticulturae*, 9(2), 239.

WHO. (1988). *International Programme on Chemical Safety & WHO Task Group on Environmental Health Criteria for Chromium*. World Health Organization.

World Health Organization. (2003). FAO/WHO JECFA procedural guidelines and related reports (2003). Example: [https://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/2003-02-24\\_Food\\_Add\\_Cont\\_Guidelines.pdf](https://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/2003-02-24_Food_Add_Cont_Guidelines.pdf) and WHO technical reports: <https://apps.who.int/iris/handle/10665/42849>

Yang, L., Li, Y., Xj, G., Ma, X., & Yan, Q. (2013). Comparison of dry ashing, wet ashing and microwave digestion for determination of trace elements in periostracum serpentis and periostracum cicadae by ICP-AES. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 58 (4), 1876–1879. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072013000400013>

Zhang, X., Li, H., Qin, K., Cai, H., Liu, X., Zheng, L., Gu, J., & Cai, B. (2014). Elemental analysis of *Flos Chrysanthemi* by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with pressurized digestion. *Analytical Letters*, 47 , 1589–1597.

Zhao, X., Wei, J., Shu, X., & Yang, M. (2016). Multi-elements determination in medical and edible *Alpinia oxyphylla* and *Morinda officinalis* and their decoctions by ICP-MS. *Chemosphere*, 164 , 430–435.

Živković, J., Ražić, S., Arsenijević, J., & Maksimović, Z. (2011). Heavy metal contents in *Veronica* species and soil from mountain areas in Serbia. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 76 , 1–16.

Zukowska, J., & Biziuk, M. (2008). Methodological evaluation of methods for dietary heavy metal intake. *Journal of Food Science*, 73, R21–R29. DOI: 10.1111/j.1750-3841.2007.00648.x

**CHAPITRE 2 :**

**VALIDATION DE LA MÉTHODE ET  
ESTIMATION DES INCERTITUDES  
POUR DÉTERMINER LES  
CONCENTRATIONS DES MÉTAUX  
LOURDS DANS DES ÉCHANTILLONS  
DE PLANTES MÉDICINALES  
ANALYSÉS PAR ICP-OES**

## 1. Introduction

Le choix d'une méthode analytique dépend principalement des espèces d'intérêt, de leur nombre, des concentrations recherchées, de la matrice de l'échantillon et des interférences potentielles. En plus des coûts d'investissement et d'exploitation, la fréquence d'analyse doit également être prise en compte lors de la sélection. Dans le domaine de l'analyse élémentaire, aucune méthodologie contemporaine de spectrométrie atomique ne fusionne efficacement tous les attributs requis.

Parmi les nombreuses techniques disponibles, l'ICP-OES (Spectrométrie d'Émission Optique à Plasma Inductif) ou ICP-AES (Spectrométrie d'Émission Atomique à Plasma Inductif), introduite commercialement dès 1974, est largement utilisée dans les laboratoires.

Cette méthodologie de quantification, caractérisée par sa relative facilité d'application, repose sur l'examen analytique par spectrométrie optique des photons émis par un plasma à couplage inductif. Elle fournit des seuils de détection de l'ordre du microgramme par litre dans la phase dissoute et inférieurs à 1 milligramme par kilogramme dans la phase solide. De plus, elle est la seule à supporter l'introduction d'échantillons liquides fortement chargés en sels et à analyser des solvants organiques avec une relative facilité. Avec plus de 70 éléments déterminables et une grande cadence analytique, elle justifie pleinement son succès.

Ce chapitre, en plus de fournir un rappel théorique, propose une partie pratique sur la validation de la méthode et l'estimation des incertitudes afin de déterminer les concentrations de métaux lourds dans des échantillons de plantes médicinales analysés.

### 1.1. Spectrométrie d'émission optique : Principes de la théorie spectrale

#### 1.1.1. Relaxation et excitation

Chaque élément chimique se distingue par un nombre précis d'électrons, égal à celui de ses protons, que l'on appelle numéro atomique ( $Z$ ). Selon la mécanique quantique, les électrons ne se déplacent pas au hasard autour du noyau : ils occupent des niveaux d'énergie bien déterminés, organisés en couches électroniques et en orbitales spécifiques.

Lorsque l'atome reçoit un apport d'énergie - thermique ou électrique, comme celle générée dans un plasma - ses électrons peuvent quitter leur état fondamental, qui correspond au niveau d'énergie le plus stable, pour atteindre des niveaux plus élevés, appelés états excités. Ce passage se fait sous forme de véritables « sauts » électroniques entre les niveaux d'énergie. (Frayret, J., et al 2012).

Ainsi, en cas de transition optique entre deux états  $E_m$  et  $E_k$ , où  $E_m > E_k$ , cela est associé à une fréquence  $\nu$  de la lumière donnée par :

$$h \times \nu = E_m - E_k \quad (\text{II-1})$$

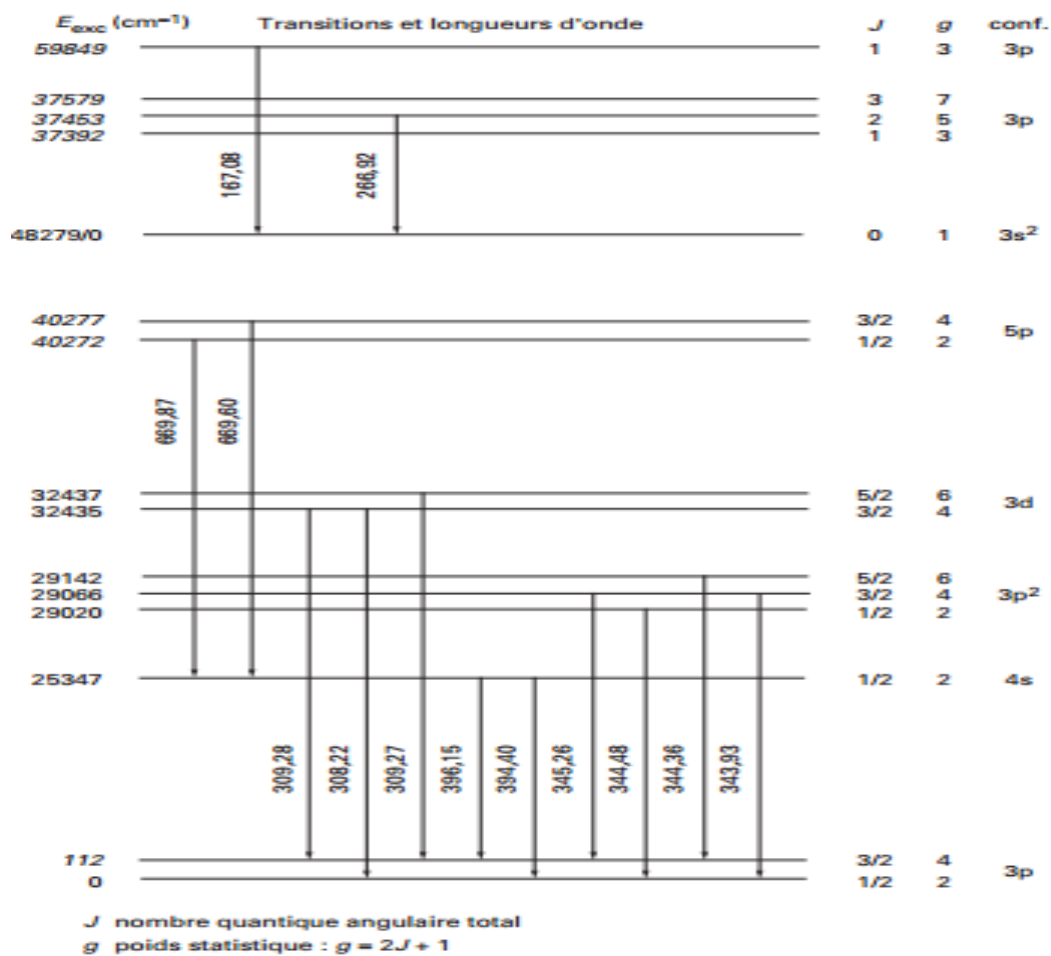
Où  $h$  représente la constante de Planck ( $h = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s} = 3,336 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}\cdot\text{s}$ ) et  $\nu$  la fréquence. Toutefois, en spectrométrie d'émission atomique, on exprime généralement la différence énergétique en fonction de la longueur d'onde  $\lambda$  par :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ et donc } \lambda = \frac{c \times h}{E_m - E_k} \quad (\text{II-2})$$

Où C : est la vitesse de la lumière ( $c = 299\,792\,458 \text{ m.s}^{-1}$ ).

Lorsque l'énergie absorbée atteint un seuil élevé, comme par exemple 5,986 eV pour l'aluminium, l'électron ne reste plus lié à l'atome, provoquant son ionisation ; ce seuil est appelé l'énergie d'ionisation. La combinaison des différentes désexcitations, ou relaxations, génère un ensemble de raies, formant ainsi un spectre spécifique à l'élément. La raie de résonance correspond à la transition entre le premier niveau excité (niveau de résonance) et le niveau fondamental (**Frayret, J., et al, 2012**).

Sous des conditions d'excitation favorables, chaque élément a la capacité d'émettre un spectre spécifique. Dans une solution analytique représentative, dans laquelle de nombreux constituants sont trouvés à des concentrations allant de plusieurs pour cent à des nanogrammes par litre, les représentations spectrales des divers éléments peuvent être superposées, ce qui donne un véritable réseau de raies spectrales. (**Kunze, H. J. 2009**).

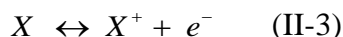


**Figure II-1** –Les principaux niveaux d'énergie de différents états excités de l'atome et de l'ion d'aluminium, exprimés en  $\text{cm}^{-1}$ , ainsi que les transitions optiques autorisées. ( **Frayret, J., et al. 2012**)

## 1.1.2. Mécanisme d'excitation dans un plasma du type ICP

### 1.1.2.1. Définition d'un plasma

En termes stricts, un plasma est un gaz ionisé qui est globalement électriquement neutre. Cependant, cette définition a été élargie pour inclure tout gaz partiellement ionisé. Dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermodynamique, un équilibre est maintenu entre les populations de particules neutres (X) et chargées, comprenant les ions  $X^+$  et les électrons libres ( $e^-$ ) :



D'autre part, le plasma est souvent défini comme le quatrième état de la matière, succédant aux phases solide, liquide et gazeuse. Bien que certaines propriétés des gaz, telles que l'influence de la pression sur la densité des particules, restent applicables, d'autres propriétés liées à la présence de particules chargées, telles que la conductivité thermique ou la viscosité, sont beaucoup plus spécifiques (Thompson, M. 2012).

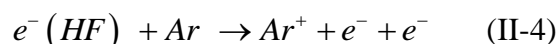
### 1.1.2.2. Gaz plasmagène (ou de refroidissement)

Le plasma agit en tant que source d'énergie pour dissocier, atomiser, exciter et ioniser les atomes. C'est pourquoi il est essentiel de maintenir des températures élevées, permettant de décomposer tous les composés, y compris les plus réfractaires, tout en assurant une énergie d'ionisation adéquate pour ioniser idéalement tous les éléments de la classification périodique. Un transfert efficace d'énergie entre le plasma et l'échantillon doit également être assuré. Les caractéristiques d'un plasma produit par couplage inductif sont étroitement liées au gaz plasmagène sélectionné (Kunze, H. J. 2009).

Dans cette optique, les gaz nobles s'imposent comme des choix privilégiés grâce à leur faible impact perturbateur. En étant monoatomiques, ils émettent un spectre simple composé principalement de raies atomiques et ne forment pas de combinaisons stables avec d'autres éléments. Bien que l'hélium ait l'énergie d'ionisation la plus élevée, à 24,6 eV, il reste relativement cher et difficile à utiliser. Le néon suit avec une énergie de 21,56 eV, mais son coût est prohibitif. L'argon, avec une énergie de 15,76 eV, représente un bon compromis entre son coût et ses propriétés. Étant le gaz rare le plus abondant (ou autre qualificatif manquant). Son principal inconvénient est une conductivité thermique très faible par rapport à l'hélium ou à des gaz moléculaires tels que l'oxygène ou l'hydrogène. Pour permettre malgré cette conductivité thermique faible un transfert d'énergie efficace entre échantillon et plasma d'argon, il est nécessaire d'optimiser le temps de séjour des espèces dans le plasma.

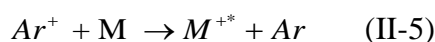
### 1.1.2.3. Mécanisme d'excitation

Le plasma prend naissance par l'ionisation des atomes d'argon lors de collisions avec des électrons accélérés par le champ haute fréquence :



Où  $e^-(HF)$  désigne les électrons accélérés par le champ haute fréquence.

Diverses espèces de l'argon réagissent avec les éléments présents dans le plasma, cependant, l'une des réactions principales est le transfert de charge à partir de l'ion  $Ar^+$  :



Cette réaction s'avère très efficace lorsque la somme de l'énergie d'ionisation ( $E_{ion}$ ) d'un élément M et de l'énergie ( $E_{exc}$ ) nécessaire pour exciter ensuite l'ion  $M^+$  est inférieure ou proche de l'énergie d'ionisation de l'argon, soit environ 15.76 eV.

$$E_{ion}(M) + E_{exc}(M^+) \leq 15.76 \text{ eV} \quad (\text{II-6})$$

Lorsque cette exigence est satisfaite par une ou plusieurs raies d'ionisation, ces dernières sont plus sensibles que les raies atomiques correspondantes du même élément. Inversement, dans des conditions où cette exigence n'est pas remplie, les raies atomiques sont plus sensibles. Un exemple est observé avec la raie ionique Al II à 167,080 nm. Cette raie ionique spécifique satisfait à l'exigence décrite, avec une énergie d'ionisation ( $E_{ion}$ ) de 5,99 eV et une énergie d'excitation ( $E_{exc}$ ) de 7,42 eV, pour un total cumulé de 13,41 eV, en dessous du seuil requis de 16 eV. Ainsi, il s'agit de la raie la plus sensible pour l'aluminium dans les paramètres de l'ICP-OES. Cependant, certains éléments présentent des comportements atypiques. Prenons l'exemple des éléments facilement ionisables comme les alcalins : on pourrait prédire que leurs raies les plus sensibles seraient des raies ioniques. Pourtant, même avec le faible nombre de raies atomiques associées à ces éléments, ces dernières s'avèrent plus résistantes que les rares raies ioniques disponibles.

**Tableau (II-1).** Mécanismes présents dans le plasma d'argon en ICP-OES

Rôle des électrons
$M + e^- \rightarrow M^* + e^-$
$M^+ + e^- \rightarrow M^*$
$M + e^- \rightarrow M^+ + e^- + e^-$
$M^+ + e^- \rightarrow M^{++} + e^-$
Rôle des ions argon
$Ar^+ + M \rightarrow M^{++} + Ar + \Delta E (\Delta E < 2eV)$
Rôle des atomes excités
$Ar^* \rightarrow Ar^m + h\nu$
$M + Ar^m \rightarrow Ar + M^* + e (+\Delta E)$

### 1.1.3. Domaine de longueurs d'onde

La plage de longueurs d'onde de la spectrométrie d'émission englobe l'ultraviolet (UV), correspondant aux longueurs d'onde inférieures à 380 nm, ainsi que la partie visible, s'étendant de 380 à 780 nm. En ce qui concerne la spectrométrie d'émission utilisant un plasma de type ICP, la gamme couverte par les spectromètres et les détecteurs actuels varie généralement de 160 à 782 nm. Cependant, certains appareils permettent d'étendre cette plage dans l'ultraviolet inférieur, atteignant jusqu'à 120 nm, pour faciliter l'observation de raies spécifiques de certains éléments tels que le chlore, l'iode ou le brome. De plus, l'extension vers l'infrarouge peut atteindre 850 nm pour certains éléments.

### 1.1.4. Identification des raies d'analyse

En spectroscopie d'émission, une ligne spectrale est décrite par le symbole de l'élément, suivi d'un chiffre romain indiquant l'état d'ionisation : I pour un atome, II pour un ion, III pour un ion doublement ionisé. La ligne est également caractérisée par sa longueur d'onde,

exprimée en nanomètres (nm). Un exemple notable est Mg II 280,2 nm, qui fait référence à la ligne d'émission du magnésium provenant d'un atome simple ionisé et émis à une longueur d'onde de 280,2 nm. Dans ce cas, il est approprié de se référer à un rayonnement émis par un ion. Le plus souvent, on le désigne comme une ligne ionique, voire une ligne II. Lorsqu'on évoque un rayonnement émis par un atome, on utilise le terme "rayonnement atomique" ou "rayonnement I". Un atome excité est représenté par  $M^*$  et un ion excité par  $M^{+*}$ . Il n'y a pratiquement aucune observation de lignes de type III avec un plasma ICP en raison d'une énergie insuffisante pour atteindre ces niveaux d'ionisation.

## 1.2. Instrumentation

Les principaux éléments d'un spectromètre d'émission atomique, illustrés dans la Figure (II-2), comprennent plusieurs composants essentiels assurant son bon fonctionnement. Le nébuliseur est utilisé pour introduire l'échantillon dans le système, tandis que la torche ICP (torche à plasma à couplage inductif) génère un plasma à haute température nécessaire à l'excitation des atomes. Le générateur haute fréquence alimente la torche en produisant des signaux électriques à haute fréquence. Le spectre émis par le plasma est ensuite analysé grâce à un système optique, dont les signaux sont traités par un système électronique permettant une analyse qualitative et quantitative du rayonnement. Enfin, un système informatique assure l'interaction avec l'utilisateur pour la visualisation et l'interprétation des résultats.

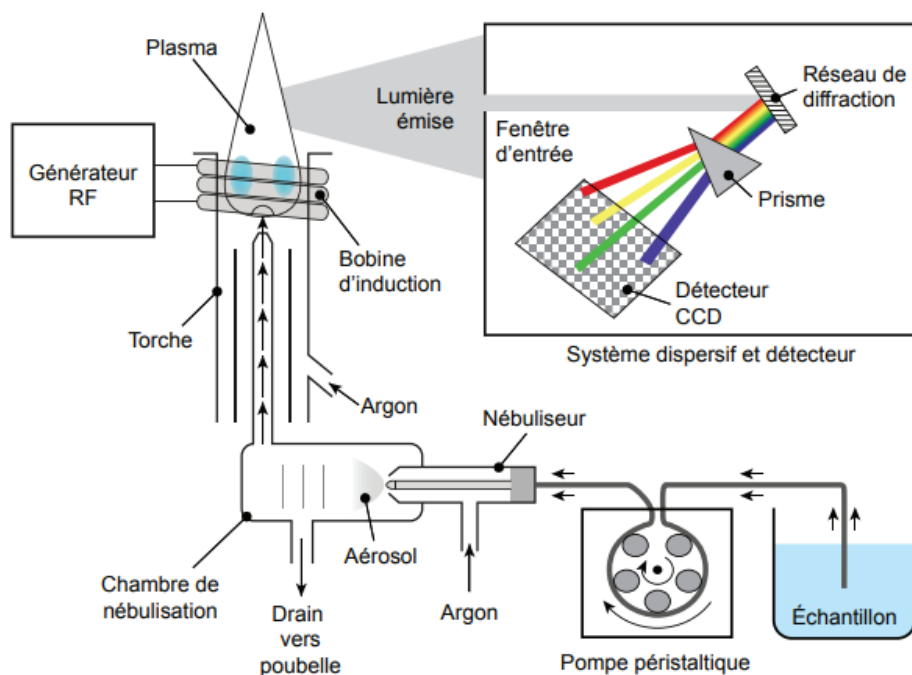


Figure (II-2) : Schéma du principe d'analyse élémentaire par ICP-OES.

### 1.2.1. Genèse du plasma

Dans le contexte qui nous concerne, le gaz rare est ionisé à l'aide d'électrons accélérés par un champ magnétique. Ces électrons sont préalablement générés par une décharge secondaire, puis entrent en collision avec les atomes du gaz rare, les ionisant par la suite. Ce champ est généré par un inducteur alimenté par un générateur, d'où le terme "plasma induit par haute fréquence" ou "*Inductively Coupled Plasma (ICP)*".

Dans la spectrométrie d'émission optique utilisant une source radiofréquence, plus précisément le plasma couplé de manière inductive (ICP), la température est rapportée comme étant deux fois plus élevée que celle observée dans la combustion par flamme, selon Harris (2007). La température élevée du plasma, sa stabilité et l'air ambiant relativement inerte entraînent l'élimination d'un plus grand nombre d'interférences par rapport à la combustion par flamme. Les zones de température sont visibles sur la Figure (II-3). De plus, la température joue un rôle crucial dans la détermination de l'état d'un échantillon, par exemple s'il se trouve dans un état solide, excité ou ionisé. Cet état est important car il affecte la décomposition de l'échantillon en atomes individuels. Chacun de ces états a un impact sur l'intensité du signal détecté (HARRIS, 2007).

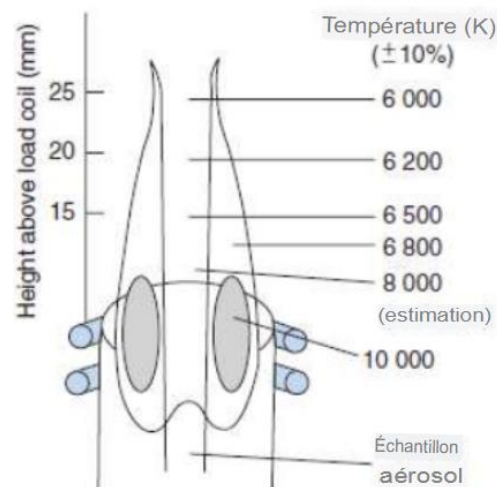


Figure (II-3)- Zones de température du plasma. Source : (HARRIS, 2007).

En raison de la température élevée, il est nécessaire d'isoler thermiquement la torche ICP du cylindre en quartz. Cette isolation est réalisée en dirigeant un flux tangentiel d'argon le long des parois internes du tube, comme illustré par les flèches dans la Figure (II-4). Le flux tangentiel est utilisé pour refroidir les parois internes du tube central et pour confiner le plasma au centre de manière radiale. La température peut atteindre jusqu'à 10 000 K (Kelvin) (SKOOG, et al., 1998).

### 1.2.2. Torche et mode d'observation

Le plasma est généré à l'intérieur de la torche, qui est composée de trois tubes concentriques en quartz avec des entrées individuelles pour chaque section annulaire. Le débit d'argon à travers ces tubes varie de 11 à 17 L.min<sup>-1</sup>. Le tube le plus large a un diamètre d'environ 2,5 cm. La partie supérieure de ce tube est entourée par une bobine d'induction refroidie à l'eau, activée par un générateur de radiofréquence (RF). Ce générateur a la capacité de produire environ 2 kW d'énergie à 27 MHz ou 490 MHz. L'ionisation du flux d'argon est initiée par une bobine de Tesla, déclenchée par une étincelle. La Figure (II-4) illustre l'observation de l'interaction entre les ions générés et leurs électrons correspondants avec le champ magnétique oscillant. Ce champ magnétique est généré par la bobine d'induction I, également représentée dans la Figure (II-4). Les ions et électrons à l'intérieur de la bobine circulent dans des trajectoires annulaires fermées en raison de ces interactions ; le chauffage



ohmique résulte de leur opposition à ce mouvement (SKOOG, et al., 1998 ; GINÉ ROSIAS, 1998).

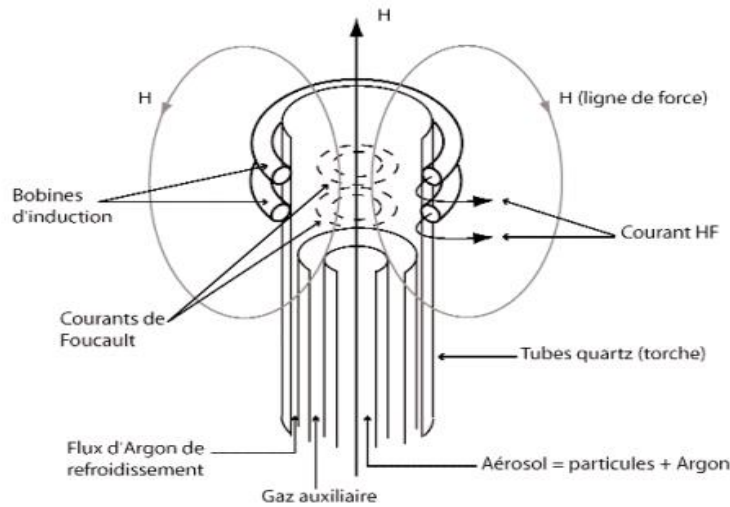


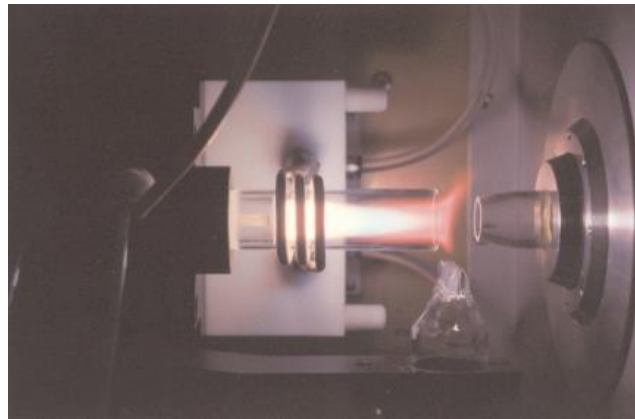
Figure (II-4)- Source de plasma d'argon Source : (Boumans, P. W. J. M. 1987).

L'ICP utilise deux configurations distinctes, à savoir radiale et axiale, pour observer l'émission dans le plasma (HOU, et al., 2000). Dans l'observation radiale, le plasma est orienté verticalement, perpendiculairement à la direction d'observation. Cette observation offre une précision et une cohérence accrues, ce qui en fait une technique largement adoptée en spectrométrie d'émission optique par ICP, comme illustré dans la Figure (II-5) (HOU, et al., 2000 ; SKOOG, et al., 1998).



Figure (II-5)- Observation radiale de la torche Source : SKOOG, et al., 1998.

En observation axiale, le plasma est orienté horizontalement à un angle de  $90^\circ$ , comme illustré dans la Figure (II-6). Dans cette observation, les limites de détection sont supérieures à celles de l'observation radiale. Le seul inconvénient est la possibilité d'une augmentation des interférences spectrales et des interférences de matrice. Elle est principalement utilisée comme source d'ionisation pour la spectrométrie de masse, car les ions peuvent être facilement extraits de la partie supérieure du plasma vers la région de vide élevé du spectromètre de masse (HOU, et al., 2000 ; SKOOG, et al., 1998).



**Figure (II-6)-** Observation axiale de la torche Source : SKOOG, et al., 1998.

### 1.2.3. Systèmes d'introduction des échantillons

L'élément clé du système d'introduction est le processus d'acheminement de l'échantillon, soit sous forme d'aérosol liquide, soit sous forme de particules solides finement divisées, directement dans le plasma via l'injecteur. Cependant, dans la majorité des applications, l'échantillon liquide est transformé en aérosol à l'aide d'un nébuliseur. Cet appareil est responsable de l'acheminement de l'aérosol vers une chambre de nébulisation, dont l'objectif principal est d'éliminer les gouttelettes de taille supérieure à 10  $\mu\text{m}$ . Bien que le plasma soit suffisamment chaud pour vaporiser et atomiser tout type d'échantillon, il reste essentiel de s'assurer que la distribution granulométrique de l'échantillon se limite à des tailles de particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$ . Une déstabilisation, voire une élimination totale du plasma, est possible. De plus, les plus grosses gouttelettes pourraient ne pas subir une vaporisation complète. Il existe une variété considérable de nébuliseurs et d'accessoires permettant d'introduire l'échantillon dans le plasma. Les chambres de nébulisation peuvent également se présenter sous plusieurs types.

En fin de compte, seule une petite fraction (quelques pourcents du total) de l'échantillon provenant du nébuliseur parvient à traverser la chambre jusqu'à l'injecteur.

### 1.2.4. Spectromètres

#### 1.2.4.1. Réseaux :

En ce qui concerne la spectrométrie d'émission utilisant un plasma de type ICP, la dispersion de la lumière se produit à partir d'un réseau de diffraction. Ce réseau est défini par sa forme, qu'elle soit plane ou concave, son nombre de traits ( $n$ ) par millimètre, sa largeur, son angle de miroitement (blaze) et la longueur d'onde correspondante, ainsi que la longueur d'onde diffractée maximale ( $\lambda_{\text{max}}$ ). La forme a un impact direct sur le schéma optique du système dispersif, tandis que l'angle de diffraction affecte la plage utile des longueurs d'onde.

En combinant la forme et le nombre de traits par millimètre, on identifie trois types de réseaux : le réseau plan à grand nombre de traits, généralement supérieur à 1 800 traits par millimètre ; le réseau plan de type échelle, avec un nombre de traits inférieur à 100 par millimètre ; et le réseau concave, qui a également un nombre de traits supérieur à 1 800 par

millimètre. Un réseau à grand nombre de traits par millimètre fonctionne généralement dans le premier ou éventuellement le second ordre. En revanche, pour les réseaux de type échelle, les ordres ( $k$ ) peuvent être élevés de sorte que le produit  $k \cdot n$  reste du même ordre de grandeur.

#### 1.2.4.2. Système optique

Lorsqu'ils traversent le centre du plasma, les atomes et les ions excités émettent un rayonnement sous forme de lumière lorsqu'ils reviennent à des niveaux d'énergie inférieurs. Ensuite, dans l'ICP-OES, la tâche consiste à distinguer le rayonnement émis par un élément particulier de celui émis par d'autres éléments et molécules. Un dispositif optique est utilisé pour discriminer cette émission dans la plage UV-Visible. L'appareil optique comprend un monochromateur et un polychromateur, positionnés de chaque côté de l'émission observée.

##### a. Monochromateur

Les atomes présentent généralement des spectres d'émission complexes en raison de leurs températures d'excitation élevées. L'évitement des interférences optiques nécessite l'utilisation d'un appareil à haute résolution, mettant ainsi en évidence l'utilité d'un monochromateur. Un monochromateur comprend les composants illustrés dans la Figure (II-7) :

- Une ouverture étroite qui permet le passage de la lumière émise par le plasma.
- Un miroir qui dirige la lumière de manière collimatée vers le réseau.
- Un dispositif optique qui disperse la lumière par diffraction.
- Un miroir qui réfléchit la lumière vers la fente de sortie.
- Une fente de sortie dépendante de la longueur d'onde conçue pour collecter la lumière.

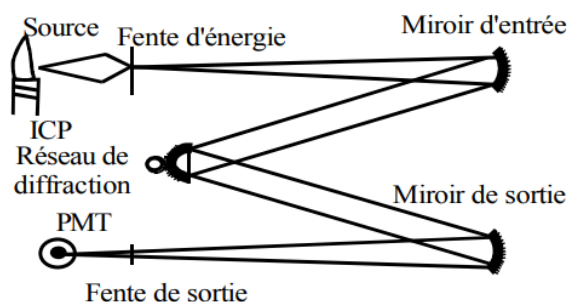


Figure (II-7) : Un monochromateur comprend les composants.

## b. Le polychromateur

Un polychromateur est un type de spectromètre qui permet l'isolement simultané de plusieurs fenêtres spectrales spécifiques. Le nombre de fenêtres dépend du type de détecteurs utilisés, tels que les tubes photomultiplicateurs (pouvant aller jusqu'à 40 fenêtres) ou une détection multicanal (couvrant un grand nombre de fenêtres, parfois la quasi-totalité du domaine spectral). C'est pourquoi il est qualifié de système simultané.

Le polychromateur se compose de trois éléments principaux : une fente d'entrée permettant à la lumière émise par le plasma de pénétrer dans l'appareil, un réseau de diffraction qui disperse cette lumière en ses différentes longueurs d'onde, et enfin des fentes de sortie qui collectent sélectivement la lumière en fonction de sa longueur d'onde. Le polychromateur est configuré selon l'arrangement de Paschen-Runge. La fente d'entrée, le réseau et les fentes de sortie sont situés sur une structure circulaire appelée cercle de Rowland. Dans cette configuration, le réseau est fixe et a une forme concave. La distance focale mesure 50 centimètres.

L'ensemble des fentes de sortie correspond à une longueur d'onde analytique spécifique. Par conséquent, le nombre de fentes de sortie est égal au nombre d'éléments à analyser. Leur définition est établie pendant la phase de conception de l'instrument.

Les fentes sont positionnées sur une bande métallique appelée masque, qui est fabriquée avec environ une centaine de fentes. Pendant le processus de fabrication de l'instrument, seules les fentes fonctionnelles ne sont pas obstruées. Ces ajustements optiques peuvent également être effectués sur place.

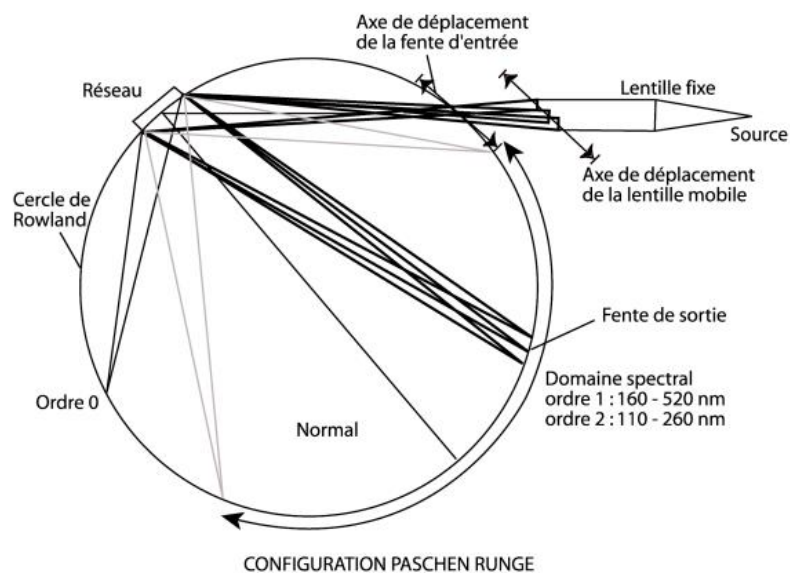


Figure (II-8): Polychromateur comprend les composants.

### 1.2.4.3. Détecteurs

Il existe deux catégories de détection : la détection monocanale et la détection multicanale. Dans le premier cas, les détecteurs mesurent l'intensité d'une seule longueur d'onde à la fois,

comme c'est le cas avec le tube photomultiplicateur (PM). Dans le second cas, ils mesurent l'intensité de plusieurs longueurs d'onde simultanément ou quasi simultanément, à l'instar de la barrette de photodiodes ou des dispositifs à transfert de charge.

### **Tubes photomultiplicateurs**

Le tube photomultiplicateur est constitué d'une enceinte sous vide munie d'une fenêtre d'entrée transparente, d'une cathode photoémissive transformant les photons en électrons par effet photoélectrique, d'un multiplicateur d'électrons avec des dynodes soumises à des tensions positives élevées, et d'une anode recueillant les électrons. Le gain de multiplication dépend de la tension appliquée aux dynodes. Parmi ses avantages figurent une sensibilité élevée, la possibilité de fonctionner en mode analogique ou numérique, une réponse directe et proportionnelle au nombre de photons, ainsi qu'une large plage de longueurs d'onde (120-900 nm). En ajustant le gain, il permet la mesure d'intensités sur une large gamme dynamique, adaptée aux observations dans un plasma. Bien qu'il ne nécessite pas de refroidissement et présente un faible bruit de fond électronique à température ambiante, il est monocanal, ce qui requiert l'utilisation de plusieurs dispositifs dans un polychromateur, entraînant des coûts et un encombrement supplémentaires.

### **Détection multicanal**

L'utilisation de tubes photomultiplicateurs, même en conjonction avec un polychromateur, restreint l'accès à un nombre limité de raies émises par le plasma, entraînant une perte notable d'information. En contraste, la détection multicanal vise à fusionner les avantages d'une plaque photographique et d'un tube photomultiplicateur, offrant ainsi à la fois une richesse d'informations et une conversion photon-électron. Cela se traduit par la création d'une "plaque photographique électronique", similaire à la photographie numérique actuelle, permettant la mesure simultanée de plusieurs raies de divers éléments, y compris le fond adjacent.

Actuellement, les détecteurs à dispositifs à transfert de charge (CTD), tels que les dispositifs à couplage de charge (CCD) et ceux à injection de charge (CID), sont largement préférés. Les détecteurs CCD incluent une catégorie de détecteurs segmentés (SCD). Ces dispositifs sont composés de détecteurs adjacents appelés pixels, abréviation de "picture element".

La gamme dynamique des détecteurs, définie comme le rapport entre la capacité maximale de stockage des charges dans un pixel et le bruit de lecture, diffère entre les tubes photomultiplicateurs et les dispositifs à transfert de charge. Les tubes photomultiplicateurs agissent comme des amplificateurs à gain réglable, offrant une dynamique d'au moins  $10^8$ . En revanche, les dispositifs à transfert de charge n'offrent pas d'amplification au niveau du détecteur, nécessitant la modulation du temps d'exposition pour éviter la saturation du détecteur.

La conception de ces détecteurs implique la circulation de charges dans un conducteur, entraînant un échauffement par effet Joule. Par conséquent, le refroidissement ou le maintien à une température constante est nécessaire. Pour éviter la condensation lors du

refroidissement, un débit constant de gaz sec ou l'isolement de la surface du détecteur de l'atmosphère à l'aide d'une fenêtre en silice est essentiel.

### 1.3. Validation et Performance analytique en Spectrométrie ICP-OES.

Il existe différentes approches pour la validation d'une méthode analytique, comprenant l'analyse de matériaux certifiés, la participation à des essais inter-laboratoires, l'analyse d'échantillons de contrôle, ainsi que l'analyse d'échantillons dopés avec le calcul du taux de récupération. Avant de valider la méthode elle-même, il est possible de préalablement valider l'instrument à l'aide de la méthode "Diagnostic". Les performances analytiques d'un spectromètre d'émission sont nombreuses : justesse, répétabilité, reproductibilité, sélectivité, robustesse, sensibilité, limite de détection, linéarité, dynamique de mesure (**Joint Committee for Guides in Metrology [JCGM], 2020**),

#### 1.3.1. Variation dans la plage linéaire.

La plage linéaire dynamique fait référence à la plage de concentration mesurable par un instrument avec une réponse linéaire. Elle diffère de la plage dynamique, qui englobe la plage de concentration mesurable sans saturer le système de détection. La plage linéaire dynamique varie considérablement selon les systèmes, s'étendant de 3 à 10 décennies de mesure. Le mode d'observation du plasma et le système de détection exercent une influence substantielle sur la plage linéaire dynamique. Les limitations de performance découlent principalement de la nécessité d'une préparation d'échantillon approfondie pour s'adapter aux limitations de l'instrument, ou du temps prolongé nécessaire pour identifier des longueurs d'onde alternatives pour la mesure. (**Thompson, M., & Walsh, J. N. 1989**). La plage linéaire dynamique est la gamme de concentrations qui peut être mesurée par l'instrument avec une réponse linéaire (figure II-9).

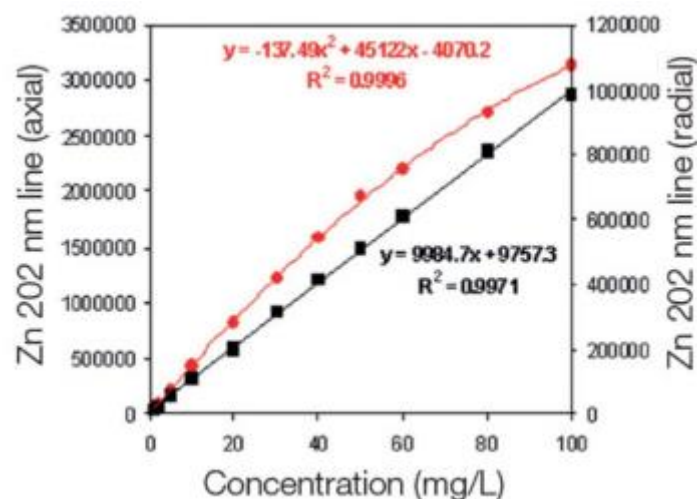


Figure (II-9) : La plage linéaire dynamique.

### **1.3.2. L'effet de la résolution sur la performance**

La résolution du système dispersif correspond à sa capacité à distinguer de petits pics. Elle est décrite comme la largeur totale à mi-hauteur (FWHM) de la ligne d'émission mesurée. Une haute résolution présente de nombreux avantages, notamment la réduction des interférences spectrales avec des matrices riches en éléments (U, W, Co, Fe, etc.) et une amélioration du rapport signal sur bruit (SBR) en raison de la mesure d'une plus petite partie du fond avec l'intensité maximale du pic. Cela se traduit par une amélioration des limites de détection, car les LOD et le SBR sont inversement liés.

Les largeurs physique et instrumentale de la ligne, ainsi que le système optique (densité de rainures du réseau, longueur focale et ordre de diffraction) et la bande passante (produit de la largeur de la fente la plus large utilisée par la dispersion linéaire) influent tous sur la résolution expérimentale. La résolution peut être compromise par des aberrations optiques, mais celles-ci peuvent être réduites grâce à une conception et un assemblage optiques soigneux. Généralement, la bande passante représente le facteur limitant de la résolution, et elle doit être optimisée (**Tanner, M., & Günther 2006**).

Une densité de rainures élevée pour les réseaux, un ordre de diffraction plus élevé, une longueur focale plus longue ou les fentes les plus fines peuvent tous être utilisés pour l'optimisation. L'exigence de couvrir un certain domaine doit être équilibrée avec cette optimisation.

Une densité élevée de rainures pour les réseaux, un ordre de diffraction plus élevé, une longueur focale plus longue ou les fentes les plus fines peuvent tous être utilisés pour l'optimisation. La nécessité de mesurer des signaux faibles (les fentes les plus fines signifient moins de lumière entrant dans l'optique et donc moins de sensibilité) et de couvrir une large gamme de longueurs d'onde (une densité élevée de rainures ou des ordres élevés de diffraction limitent la gamme de longueurs d'onde) doit être équilibrée avec cette optimisation. Chaque pixel dans les détecteurs à semi-conducteurs a une bande passante spécifique. Une résolution réduite peut s'expliquer en combinant les bandes passantes de nombreux pixels (**Brockaert, J. A. C. 2005**).

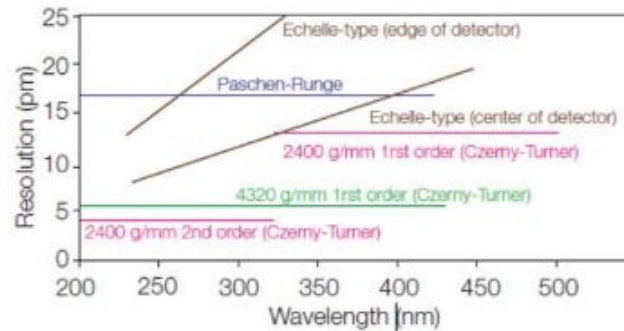
### **1.3.3. Résolution des instruments ICP-OES**

La résolution varie considérablement en fonction du montage optique et de la méthode de détection. Avec les optiques de Czerny-Turner et Paschen-Runge, la résolution est constante ; en revanche, avec les optiques d'échelle, la résolution fluctue en fonction de la longueur d'onde.

Encore une fois, les optiques d'échelle constituent une situation particulière, car la résolution change en fonction de l'emplacement de la longueur d'onde sur le détecteur. Comparé aux marges du détecteur, le centre du détecteur a une résolution plus élevée.

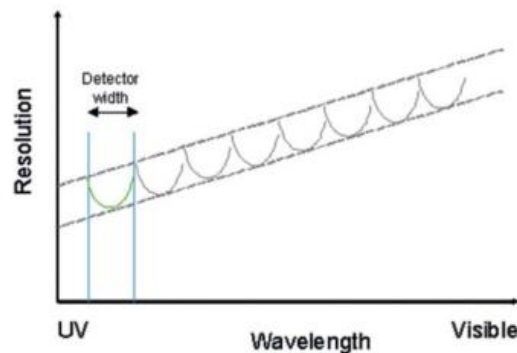
La résolution varie considérablement en fonction du montage optique et de la méthode de détection. Avec les optiques de Czerny-Turner et Paschen-Runge, la résolution est constante ;

en revanche, avec les optiques d'échelle, la résolution fluctue en fonction de la longueur d'onde (figure II-10). (Barnard, T. W., et al. 1993).



**Figure (II-10) :** La résolution varie considérablement en fonction du montage optique et de la méthode de détection.

Un avantage majeur d'une résolution constante est qu'elle facilite la création de méthodes en permettant à l'utilisateur de connaître précisément la résolution obtenue sur l'ensemble du spectre. Les optiques d'échelle constituent un cas particulier, car la résolution varie en fonction de la position de la longueur d'onde sur le détecteur (Figure II-11). (PerkinElmer.)



**Figure (II-11) :** la résolution varie en fonction de la position de la longueur d'onde sur le détecteur.

#### 1.3.4. Paramètres opérationnels importants de l'ICP-OES et leur impact sur les performances

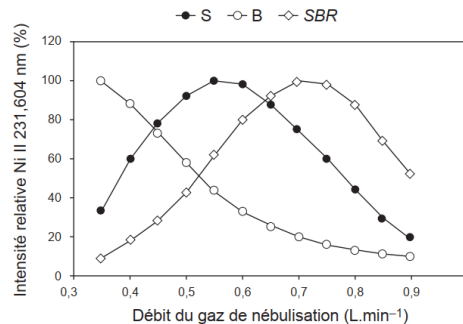
Optimiser les performances du spectromètre ICP-OES implique principalement d'ajuster les paramètres suivants : puissance RF, vitesse de la pompe péristaltique, temps d'intégration, débits de gaz du nébuliseur et du gaz de protection.

##### 1.3.4.1. Débits de gaz du nébuliseur et du gaz de protection.

Le volume et la vitesse de l'échantillon injecté dans le plasma, et par conséquent la durée de résidence de l'échantillon dans le plasma, sont contrôlés par les débits de gaz du nébuliseur et du gaz de protection. Un débit élevé entraîne un volume important d'échantillon et une période de résidence plus courte, tandis qu'un débit faible entraîne une quantité moindre d'échantillon. La sensibilité sera compromise dans les deux situations. Il est nécessaire de



suivre les directives de l'application pour déterminer la valeur idéale. L'optimisation pour les matrices complexes est souvent réalisée en fonction du signal, en obtenant le signal maximal pour la combinaison optimale de temps de résidence/nombre d'échantillons (Figure II-12) (§ Marin et al. 2011).

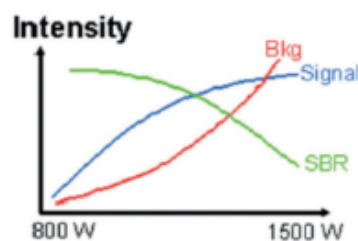


**Figure (II-12) :** L'impact du débit de gaz de nébulisation sur le signal net S, le fond B et le rapport signal sur fond SBR (Ni II 231,604 nm).

L'optimisation pour des matrices complexes est souvent réalisée en fonction du signal, avec le signal maximal obtenu pour la combinaison optimale de temps de résidence/nombre d'échantillons. Des limites de détection améliorées peuvent être atteintes avec un transfert d'énergie légèrement réduit en optimisant le rapport signal/bruit pour des matrices simples ou lorsque l'étalonnage et les échantillons sont identiques.

#### 1.3.4.2. Puissance RF

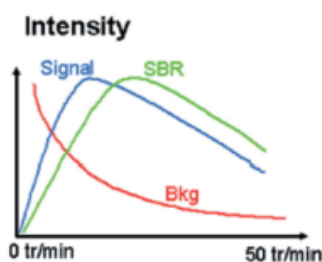
L'énergie fournie au plasma est appelée la puissance RF. Elle est définie comme la puissance utilisée par la génératrice radiofréquence et se situe généralement entre 800 et 1500 W. En raison d'un fond plus faible à basse puissance RF, le rapport signal sur bruit (SBR) s'améliore ; inversement, une puissance RF élevée entraîne une sensibilité réduite mais une meilleure transmission d'énergie Figure (II-13). Les débits de gaz du nébuliseur et du gaz de protection ont un impact plus important sur la sensibilité que la puissance RF. La composition de l'échantillon détermine généralement la meilleure façon d'optimiser la puissance RF. Des valeurs de puissance RF plus élevées sont appliquées aux liquides organiques ou aux matrices complexes (Khan, S. R., et al. 2022).



**Figure (II-13) :** Influence de la puissance RF sur le signal net, le fond et le rapport signal sur bruit (SBR).

### 1.3.4.3. La vitesse de la pompe péristaltique

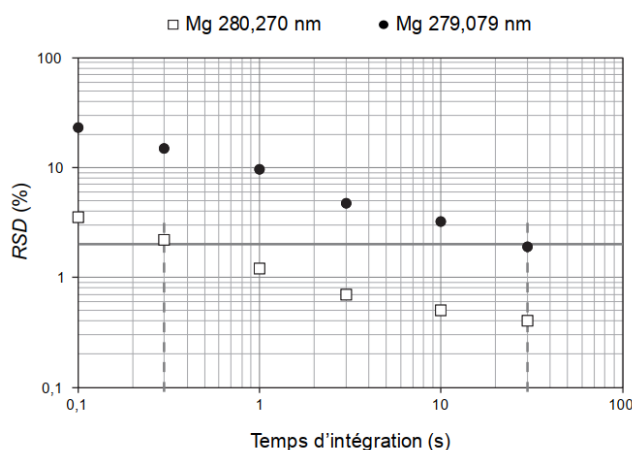
La quantité d'échantillon transportée vers le nébuliseur est déterminée par la vitesse de la pompe péristaltique. Elle doit être ajustée de manière à ce que la quantité d'échantillon permette une formation d'aérosol stable et une bonne sensibilité. Une vitesse élevée peut provoquer une formation d'aérosol bruyante et une sensibilité réduite, tandis qu'une vitesse basse peut entraîner une faible quantité d'échantillon et une sensibilité réduite. Pour chaque combinaison de nébuliseur et de tubulure de pompe péristaltique, la vitesse de la pompe doit être spécifiée. Elle doit également être ajustée en fonction de la volatilité de l'échantillon. La vitesse de la pompe péristaltique contrôle la quantité d'échantillon transportée vers le nébuliseur Figure (II-14).



**Figure (II-14) :** Influence de la vitesse de la pompe péristaltique sur le signal net, le fond et le rapport signal sur bruit (SBR).

### 1.3.4.4. Temps d'intégration

Le temps consacré à mesurer le signal est appelé temps d'intégration. Plus le temps est court, plus la mesure est bruyante. Étant donné que le signal statistiquement différent du bruit représente la limite de détection, prolonger le temps d'intégration réduira le bruit de fond, améliorant ainsi la limite de détection (Figure II-15) (Seares, A. L. F., et al. 2021)



**Figure (II-15) :** % RSD expérimental pour deux raies, l'une étant sensible, Mg II 280,270 nm, et l'autre moins sensible, Mg II 279,078 nm, en fonction du temps d'intégration. Les échelles sont logarithmiques.

### 1.3.5. La sélectivité

La première étape du processus de validation de la méthode est la sélectivité, qui doit être évaluée de manière cohérente pendant la validation et l'utilisation ultérieure de la méthode (RIBANI, et al., 2004). La sélectivité est réalisée pour évaluer l'impact de la matrice sur la courbe analytique.

La sélectivité fait référence à la mesure dans laquelle la technique détecte et répond spécifiquement à l'analyte étudié dans l'étude. De plus, elle examine les impacts des interférences causées par d'autres analytes tout au long de l'analyse. Généralement, des interférences sont ajoutées aux échantillons blancs, tandis que des ajouts standards sont effectués sur les échantillons d'intérêt ou les matériaux de référence, qu'il y ait ou non présence de l'analyte. Cela permet l'examen des réactions telles que mentionnées dans le Guide EURACHEM/CITAC (Ellison & Williams, 2012).

### 1.3.6. Linéarité et Plage de travail.

La linéarité correspond à la capacité de la méthode à fournir des résultats directement proportionnels à la concentration de l'élément analysé dans une certaine plage d'application. Elle vérifie également dans quelle mesure la plage de concentration de l'analyte coïncide avec la plage dynamique linéaire et garantit qu'aucune interférence ne se produit dans la réponse de l'analyte (RIBANI, et al., 2004).

La corrélation entre le signal mesuré et la masse ou la concentration d'un élément à quantifier est parfois connue avant l'analyse. Dans ce cas, il est nécessaire d'utiliser une relation mathématique entre le signal et la concentration de l'élément à quantifier. Cette relation mathématique est appelée la courbe analytique, comme présenté dans l'équation (7) (RIBANI, et al., 2004).

$$y = a + b \times x \quad (\text{II-1})$$

Étant donné :

$y$  : réponse mesurée (intensité, absorbance, aire, etc.);

$x$  : concentration ;

$a$  : intersection avec l'axe  $y$ , lorsque  $x = 0$  ;

$b$  : inclinaison de la courbe analytique = sensibilité.

Plus la sensibilité est élevée, plus la variation de la réponse est importante, c'est-à-dire une pente ( $b$ ) plus élevée. Cependant, pour établir la linéarité, un minimum de cinq points de concentration pour la courbe analytique est requis, et le nombre de répliques doit être aussi proche que possible de la routine en laboratoire (Akyar, I. 2011).

En plus du calcul des coefficients de régression  $a$  (intercepte) et  $b$  (la pente) de la courbe analytique, il est également possible de calculer le coefficient de corrélation ( $r$ ), qui permet d'estimer la qualité de la courbe obtenue. Un coefficient de corrélation plus proche de 1,0 indique une dispersion moindre dans l'ensemble des points de la courbe analytique. Un

coefficient de corrélation supérieur à 0,999 démontre un ajustement idéal des données de la ligne de régression. Selon Koo, T. K., & Li, M. Y., un coefficient de corrélation supérieur à 0,90 est considéré comme idéal (Koo, T. K., & Li, M. Y. 2016).

La linéarité est observée à partir d'un graphique d'intensité en fonction de la concentration de l'élément. Il est nécessaire de vérifier l'absence de valeurs aberrantes pour chaque niveau de concentration et l'homoscédasticité des données. Cela est suivi par la vérification à l'aide de l'équation de régression linéaire déterminée par la méthode des moindres carrés (Moosavi, S. M., & Ghassabian, S. 2018).

Toute méthode analytique quantitative possède une plage de concentration pour chaque analyte analysé ou des valeurs pour lesquelles l'analyte dans une matrice particulière peut être déterminé. Initialement, une plage préliminaire est choisie, puis cette plage de travail doit couvrir la plage d'application de la méthode choisie, et la concentration attendue de l'échantillon, si possible, doit être positionnée au centre de la plage de travail (Odile Hirsch, 2004).

### 1.3.7. Limites de détection (LOD), limite de quantification (LOQ)

La Limite de Détection représente la plus faible concentration que l'on peut détecter de manière fiable par rapport au blanc, tandis que la Limite de Quantification correspond à une concentration associée à une répétabilité donnée (par exemple, 5 %). On suppose que les fluctuations du fond spectral suivent une distribution gaussienne définie par son écart type  $\sigma$  (Figure (II-16)).

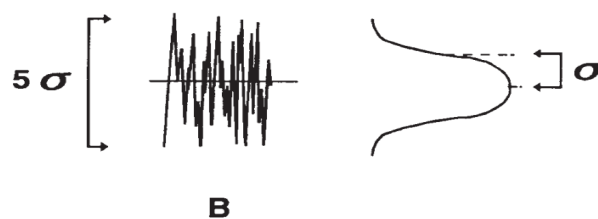


Figure (II-16) : Distribution gaussienne des fluctuations du fond spectral

La limite de détection est déterminée par la probabilité statistique qu'un signal puisse se distinguer du bruit de fond. En d'autres termes, il s'agit de déterminer si un point de mesure appartient au bruit de fond ou au signal. Le coefficient de sécurité  $K$  intervient dans cette évaluation. Plus la valeur de  $k$  est élevée, plus il sera facile de distinguer un point du signal d'un point du bruit de fond (par exemple, dans ce contexte,  $k = 6, 3$  et  $2$ , Figure (II-17)).

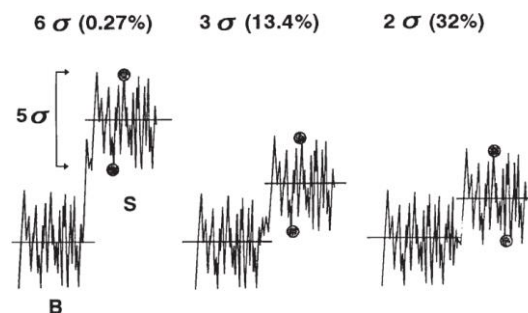
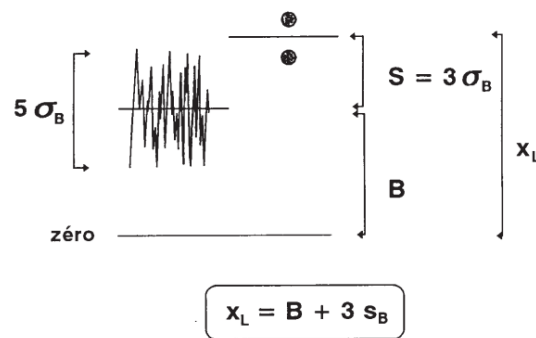


Figure (II-17): Détection d'un point parmi le bruit de fond.

La Figure (II-18) représente le recouvrement des fluctuations du fond B et du signal S en fonction de l'écart entre les deux moyennes, écart exprimé en multiple de l'écart type. La figure suivante montre l'influence du coefficient k sur le pourcentage d'erreur.



**Figure (II-18):** Plus petit signal détectable  $X_L$

L'IUPAC recommande de prendre  $k = 3$  (Allegrini, F., & Olivieri, A. C. 2014). Le pourcentage d'erreur est alors de 13%. Trois formules sont équivalentes pour l'expression de la limite de détection (CL., concentration limite):

$$C_L = \frac{3 \times C \times S_B}{S} \quad (\text{II-8})$$

$$C_L = \frac{3 \times C \times RSD_B}{SBR} \quad (\text{II-9})$$

$$C_L = 3 \times BEC \times RSD_B \quad (\text{II-10})$$

Avec ;

S : signal net de la solution.

C : la concentration de la solution mesurée.

$S_B$  : écart type du signal du blanc (10 répliques).

$RSD_B$  : écart type relatif du signal du blanc.

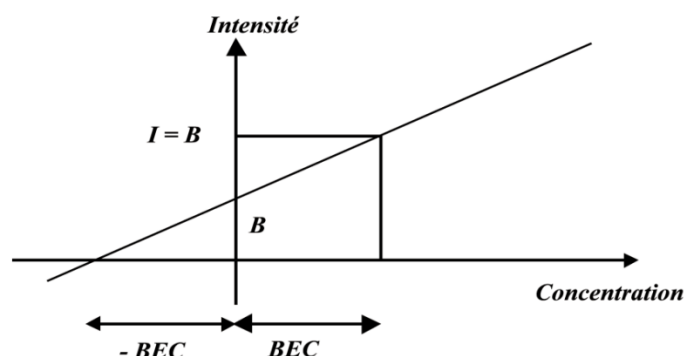
SBR : signal sur fond (signal net divisé par le signal du fond ou du blanc).

BEC : concentration équivalente au fond (Background Equivalent Concentration).

B : signal du blanc.

La formule (II-9) est principalement appliquée dans le cadre de l'optimisation du plasma, tandis que la formule (II-10) est utilisée pour calculer les limites de détection spécifiques à une matrice donnée après étalonnage (le calcul est effectué automatiquement par le logiciel d'acquisition ICP).

Le BEC est illustré dans la Figure (II-19), représentant la concentration à laquelle le signal est équivalent au bruit de fond ( $S = B$  ou  $SBR = 1$ ) (Odile Hirsch, 2004).



**Figure (II-19):** concentration équivalente au fond (*Background Equivalent Concentration*).

Le BEC correspond à la valeur absolue de l'ordonnée à l'origine de la courbe d'étalonnage en l'absence de correction de fond. En cas de correction de fond, la formule (2) doit être utilisée. En ce qui concerne la limite de détection, l'écart type relatif (RSD) est exprimé de la manière suivante :

$$RSD = \left(\frac{1}{k}\right) \sqrt{2} \quad (\text{II-11})$$

Soit pour  $k = 3$ ,  $RSD = 47 \%$ .

Pour déterminer la limite de quantification, on fixe l'écart type relatif maximal souhaité, par exemple, à 5 ou 10 %. Si RSD est égal à 10 %, la limite de quantification est établie à 4,5 fois la limite de détection (LOD), avec un RSD de 5 % correspondant à une limite de quantification équivalente à 10 fois la LOD, et un RSD de 2 % correspondant à une limite de quantification de 30 fois la LOD. En général, on choisit une limite de quantification d'au moins 3 fois la LOD.

En d'autres termes, la limite de détection est une estimation, tandis que la limite de quantification est une mesure. La limite de détection peut être calculée dans l'eau ou dans une matrice spécifique. Il est essentiel de connaître ces limites pour chaque application.

### 1.3.8. Robustesse :

La robustesse est un paramètre qui examine la sensibilité de la méthode à travers des paramètres spécifiques. On observe l'effet des changements d'un ou de plusieurs paramètres d'analyse. En cas de signification, une étude plus détaillée est réalisée pour mesurer l'ampleur des effets et permettre une sélection d'opération acceptable (Williams, A. 2012). Pour la détermination de la robustesse, on peut utiliser le test de Youden, qui permet d'évaluer la robustesse de la méthode, tout en ordonnant l'influence de chaque variation sur le résultat final (Karageorgou, E., & Samanidou, V. 2014).

Suivant la composition de la matrice, la même concentration ne donne pas le même signal. Par exemple 5 ppm de Mg dans l'eau ou dans NaCl 10 g/L ne donnent pas la même intensité nette (Figure II-20).

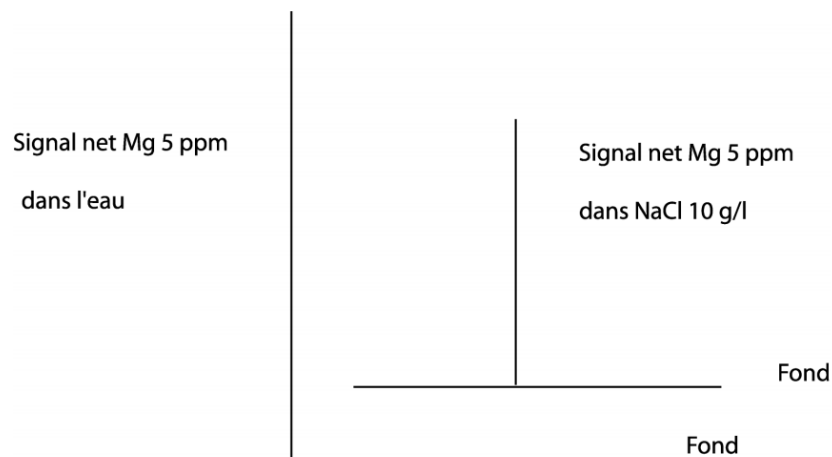


Figure (II-20): Influence de la matrice

Pour diminuer au maximum cette différence, il faut un plasma le plus robuste possible. La robustesse peut être évaluée par le rapport de raies, une raie ionique et une raie atomique. Pour cela nous utilisons le rapport des raies de Magnésium : Mg II 280 nm/ Mg I 285 nm. Plus ce rapport sera élevé, plus le plasma sera robuste. Un plasma est robuste si le rapport de magnésium est supérieur à 10 (**Odile Hirsch, 2004**).

### 1.3.9. Tendances/Récupération/justesse

Pour évaluer la tendance/récupération, des études sont réalisées avec des matériaux de référence certifiés (MRC) ou par l'ajout de standards certifiés (spikes), ainsi que par la participation à des comparaisons interlaboratoires et des essais de récupération (**Williams, A. 2012**). L'utilisation de valeurs de référence appropriées pour déterminer la tendance permet d'établir une traçabilité aux normes reconnues.

### 1.3.10. Précision

La précision consiste en la dispersion des valeurs dans une méthode, où l'on observe la concordance entre les résultats de mesures successives d'une même méthode. La précision est évaluée par l'écart type absolu (SD) ou par l'écart type relatif (RSD%), également connu sous le nom de coefficient de variation (CV). Les tests qui peuvent être réalisés pour évaluer la précision sont la reproductibilité, la précision intermédiaire et la répétabilité (**Raposo, F., & Ibelli-Bianco, C. 2020**).

#### 1.3.10.1. Répétabilité

L'objectif de la répétabilité est d'observer la concordance entre les résultats de mesures successives d'une même méthode, dans différentes préparations, et est parfois appelée prévision intra-essai ou intra-course, pouvant être exprimée par l'estimation de l'écart type relatif (RSD%) (**RIBANI, et al., 2004**). Selon l'INMETRO (2011), les conditions de

répétabilité doivent suivre les prémisses suivantes : même procédure de mesure ; même observateur ; même instrument utilisé dans les mêmes conditions ; même endroit et répétitions dans le plus court laps de temps possible, recommandant également sept répétitions ou plus pour le calcul de l'estimation de l'écart type.

### 1.3.10.2. Précision Intermédiaire

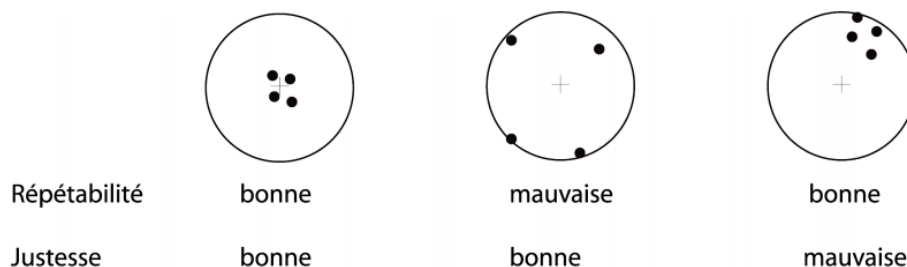
Le but de la précision intermédiaire est d'évaluer le laboratoire sous l'effet de variations, en évaluant la même échantillon ou les mêmes normes, avec la même méthode dans le même laboratoire, mais en variant certaines conditions, telles que différents analystes, différents équipements et différents temps d'analyse (). Avec les données de précision intermédiaire, on peut vérifier que dans le même laboratoire d'analyse, la méthode fournit les mêmes résultats. Le calcul peut être effectué à partir de l'estimation de l'écart type relatif (RSD) (**RIBANI, et al., 2004**).

### 1.3.10.3. Reproductibilité

La reproductibilité utilise les mêmes échantillons ou normes, similaire à la précision intermédiaire, mais les analyses doivent être effectuées avec des analystes, des équipements et des laboratoires différents. Dans ce cas, on utilise les performances du laboratoire dans des programmes d'essais de comparaison interlaboratoire. Avec l'écart type obtenu dans ces programmes, dans des conditions de reproductibilité, il est possible de calculer la limite de reproductibilité (R), et de décider si la différence entre les valeurs des répliques dans des conditions de reproductibilité est significative ou non (**Williams, A. 2012**).

L'écart type relatif est utilisé pour représenter la reproductibilité et la répétabilité. La seule distinction est qu'un des paramètres a changé pour la reproductibilité. La justesse est un concept très délicat à juger. Il est évalué à l'aide de matériaux de référence certifiés. Elle dépend principalement de la préparation des échantillons et de la réalisation de la courbe d'étalonnage. La sélection des raies est également cruciale.

En utilisant une cible, les concepts de justesse et de répétabilité peuvent être résumés. Le cœur de la véritable valeur (Figure II-21).



**Figure (II-21) : Répétabilité et justesse**

Le second cas est meilleur que le troisième, bien que le résultat nous semble mauvais (écart type relatif élevé).



### 1.3.11. Estimation de l'incertitude de mesure

Incertain est l'estimation du domaine de valeurs à l'intérieur duquel va se situer la vraie valeur.

L'incertain de mesure selon le VIM (De Bièvre, P. 2012) est tout "paramètre non négatif caractérisant la dispersion des valeurs attribuées à une grandeur mesurée, sur la base des informations utilisées". Ainsi, on peut dire que l'incertain de mesure est une estimation des résultats en utilisant les écarts types respectifs.

Selon le Guide pour l'Expression de l'Incertain de Mesure (Joint Committee for Guides in Metrology [JCGM], 2020), l'incertain du résultat d'une mesure reflète le manque de connaissance exacte de la valeur de la grandeur mesurée. Après la correction des effets systématiques reconnus, le résultat d'une mesure n'est qu'une estimation de la valeur de la grandeur mesurée, provenant de l'incertain due aux effets aléatoires et des corrections imparfaites du résultat pour les effets systématiques (Ellison, S. L., & Williams, A. 2012).

Le résultat d'une mesure, après correction, peut être très proche de la valeur de la grandeur mesurée et néanmoins avoir une erreur négligeable, bien qu'il puisse avoir une incertain importante. Cependant, il ne faut pas confondre l'incertain du résultat de mesure avec l'erreur résiduelle inconnue (Williams, A. 2012).

L'incertain de mesure peut être estimée à partir de deux évaluations, de type A et de type B. L'évaluation de type A utilise la distribution statistique des valeurs résultantes d'une série de mesures et peut être caractérisée par des écarts types, comme par exemple l'utilisation des tests de répétabilité, de précision intermédiaire ou de reproductibilité. L'évaluation de type B peut également être caractérisée par des écarts types estimés à partir de fonctions de densité de probabilité basées sur l'expérience ou d'autres informations, telles que des informations associées à des matériaux de référence certifiés, des certificats de calibration, des valeurs publiées par une autorité compétente, etc. (Ellison, S. L., & Williams, A. 2012).

Le guide EURACHEM/CITAC (Ellison & Williams, 2012) résume en quatre étapes l'exécution de l'incertain de mesure :

**Étape 1. Spécification du mesurand:** déclarer clairement ce qui est mesuré, en incluant entre le mesurand et ses grandeurs d'entrée, sur lesquelles il dépend (Williams, A. 2012) ;

**Étape 2. Identification des sources d'incertain :** inclure les sources qui contribueront à l'incertain des paramètres par rapport à l'étape 1, mais on peut inclure d'autres sources et également des sources découlant d'hypothèses chimiques (Ellison & Williams, 2012) ;

**Étape 3. Quantification des composantes d'incertain :** mesurer ou estimer les dimensions des composantes d'incertain associées à chaque source potentielle d'incertain identifiée (Ellison & Williams, 2012);

**Étape 4. Calcul de l'incertain combinée :** avec les informations obtenues à l'étape 3, contribuer à la quantification de l'incertain totale, que ce soit pour les sources individuelles

ou pour les effets combinés de diverses sources. Les contributions doivent être exprimées sous forme d'écart-types et combinées selon les règles appropriées, pour l'incertitude combinée standard. Le facteur d'élargissement approprié doit être appliqué pour obtenir une incertitude élargie (Ellison & Williams, 2012).

## 2. MATERIEL ET METHODE

### 2.1. Les plants :

#### 2.1.1. La plante *Artemisia herba-alba asso* (shih)

*Artemisia herba-alba* Asso, communément appelée armoise blanche (connue sous le nom de Shih en arabe), est un arbuste persistant, petit et fortement aromatique, prospérant en Afrique du Nord (Algérie, Tunisie et Maroc), au Moyen-Orient (Sinaï, Jordanie, Syrie, Irak et Iran) et en Europe du Sud-Ouest (Espagne). Elle appartient à la famille des Asteraceae (Quézel et Santa, 1963). À cet égard, les populations locales des pays d'Afrique du Nord ont largement utilisé l'administration orale de poudre fine ou la décoction des feuilles d'*A. herba-alba* pour le traitement du diabète et de l'hypertension (Mighri et al., 2010). Nous aborderons plus en détail cette plante dans le prochain chapitre.

#### 2.1.2. Ras el Hanout:

Ras el Hanout tire son origine du terme arabe signifiant littéralement "la tête de l'épicerie", car ce mélange est un produit emblématique des épiceries arabes. Il s'agit d'un mélange d'épices largement utilisé dans la cuisine du d'Afrique du Nord. Selon la tradition, chaque mélange doit contenir une épice réputée aphrodisiaque (Duruz, J. 2016). Traditionnellement composé de 19 épices, le ras-el-hanout peut cependant être constitué de plus de 50 épices différentes, telles que la cardamome, le macis, le galanga, la coriandre, la maniguette, la noix de muscade, le quatre-épices, la cantharide, la cannelle, la cypéracée, le poivre long, le clou de girofle, le curcuma, le gingembre, l'iris, la lavande, les baies de belladone, le cubèbe, le fenugrec, le bouton de rose, le chanvre indien, la baie de frêne, le carvi, le cumin, le fenouil, l'ail, etc (Raghavan, S. 2006).

### 2.2. Les outils utilisés sont :

Pour la réalisation et la validation de ce travail, les équipements suivants ont été utilisés :

- Pipette volumétrique (Modèle - Wheaton, Socorex®) et graduées d'une capacité d'un millilitre (1 ml) à dix millilitres (10 ml).
- Micropipette à volume variable (Modèle - ACCUMAX PRO).
- Entonnoirs de filtration en verre.
- Papier filtre (Whatman N° : 42).
- Balance analytique (OHAUS®, pioneer™) ;
- Un chauffe-électrique (Lab Tech®)

### 2.3. Les matériaux utilisés sont :

- Acide nitrique avec une pureté élevée de 65 à 69 % provenant de la société Sigma-Aldrich.

- Peroxyde d'hydrogène avec une pureté élevée de 30 % provenant de la société Sigma-Aldrich.
- Une solution standard de stock multiéléments ICP de concentration 1000 mg/L dans 5% HNO<sub>3</sub> des 23 éléments Ca. Mg. Mn. Fe. Zn. Cu. Zn. Cr. Ni. Co. Cd et Pb (JYICP-MIX 23).
- Une solution standard de stock mono éléments ICP de concentration 1000 mg/L dans 5% HNO<sub>3</sub> du Magnésium.
- Eau soumise à une double distillation (Eau bidistillée).

#### **2.4. Instrumentation**

Le spectromètre utilisé est un spectromètre d'émission optique à plasma couplé inductivement, configuré en vue radiale, marque JOBIN YVON Horiba, Modèle Ultima 2, français, opérant avec un générateur d'oscillateur transformant l'énergie haute fréquence (HF) à une fréquence de 40,68 MHz. Le système de nébulisation était équipé d'un nébuliseur concentrique en verre (borosilicate) de diamètre interne Q= 0,3 mm, couplé à une chambre de nébulisation cyclonique à volume réduit (environ 50mL). Une torche en quartz avec un tube injecteur central en alumine a été utilisée. Le monochromateur de type Czerny-Turner est équipé d'une configuration à réseau plan. Un détecteur à couplage à transfert de charge (CCD) avec 235 sous-réseaux a été utilisé. Comprend une pompe péristaltique à douze galets. Le logiciel de traitement de données est Analyst v5.4. 3.

#### **2.5. La procédure de nettoyage pour les équipements de laboratoire**

Les équipements tels que la verrerie et les récipients en plastique ont été préalablement nettoyés en utilisant de l'eau du robinet et un détergent, puis rincés à l'eau distillée. Ensuite, ces équipements ont été immergés dans de l'acide nitrique à 10% (v/v) pendant une période de 24 heures. Après cela, ils ont été rincés deux fois à l'eau bidistillée. Les verreries ont été séchées ultérieurement dans un four à air chaud et conservés à l'abri de la poussière jusqu'au début de l'utilisation.

#### **2.6. Optimisation de la procédure de digestion**

Il existe différentes méthodes pour décomposer les échantillons organiques en utilisant des acides inorganiques dans un récipient ouvert. Diverses procédures de digestion ont été mises en œuvre pour traiter des échantillons de plantes et d'épices en utilisant des mélanges acides de HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Kovács, B., et al 1996, Altundag, H., & Tuzen, M. 2011 ) La procédure optimale doit être déterminée avant de réaliser toute activité expérimentale. Le but de la procédure d'optimisation dans cette étude est de déterminer l'utilisation d'un volume plus réduit de réactifs, d'un temps plus court et d'une température plus basse pour décomposer complètement les différentes parties des échantillons de plantes en utilisant la méthode de digestion acide humide à l'aide d'une plaque chauffante. Les composants organiques sont supposés se décomposer sous forme de différents gaz tels que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), le dioxyde d'azote (NO<sub>2</sub>) et la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O). La décomposition complète est mesurée par l'obtention d'une solution claire et incolore. Pour chaque partie des échantillons de épice, 1 gramme de l'échantillon séché et broyé a été pesé et placé dans des récipients de digestion propres, puis différents volumes d'acide nitrique à 69% et de peroxyde d'hydrogène à 30% ont

été ajoutés dans des proportions spécifiques, puis soumis à la digestion à différentes températures et durées. En conséquence, les conditions de digestion optimisées dans cette étude pour l'échantillon de la partie aérienne de la plante étaient un ratio de réactifs de 16 ml de HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3/1) à une température de 130 °C pendant 4 heures. Les conditions d'optimisation pour la digestion des échantillons dans cette étude sont répertoriées dans le tableau (II-2).

**Tableau (II-2).** Optimisation des paramètres lors de la digestion humide d'échantillons de l'épices "ras elhanot".

Rapport de HNO <sub>3</sub> à H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Volume total (mL)	Température de digestion (°C)	Temps de digestion (h)	Couleur de la solution
<b>I. Optimisation du ratio HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></b>				
1 :1	12	120	4	Clair mais jaunâtre
2 :1	12	120	4	Clair mais jaunâtre
<b>3 :1</b>	12	120	4	Clair et jaune clair
3 :2	12	120	4	Clair mais jaunâtre
5 :2	12	120	4	Clair mais jaunâtre
<b>II. Optimisation du volume</b>				
3 :1	6	120	4	Clair mais jaunâtre
3 :1	9	120	4	Clair mais jaunâtre
3 :1	12	120	4	Clair mais jaunâtre
<b>3 :1</b>	<b>16</b>	120	4	Clair et jaune clair
3 :1	24	120	4	Clair et jaune clair
<b>III. Optimisation de la température</b>				
3 :1	16	120	4	Clair et jaune clair
<b>3 :1</b>	<b>16</b>	<b>130</b>	<b>4</b>	<b>Clair et incolore</b>
3 :1	16	150	4	Evaporation total
3 :1	16	170	4	Evaporation total
3 :1	16	200	4	Evaporation total
<b>IV. Optimisation du temps</b>				
3 :1	16	130	2	Clair mais jaunâtre
3 :1	16	130	3	Clair et jaune clair
<b>3 :1</b>	<b>16</b>	<b>130</b>	<b>4</b>	<b>Clair et incolore</b>
3 :1	16	130	6	Evaporation total
3 :1	16	130	8	Evaporation total

### **2.6.1. Digestion des échantillons**

Après l'optimisation ont basé selon le procédés suivant pendant tous les chapitres ; Une quantité de  $1,0 \pm 0,001$  g a été utilisée à partir des échantillons de l'épice. Un mélange  $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}_2$  dans un rapport de 3:1 (16,0 mL pour un échantillon de 1,0 g) a été utilisé pour la digestion. Le mélange a été chauffé sur une plaque chauffante à  $130^\circ\text{C}$  pendant 4 heures. Après le refroidissement, le résidu a été dilué avec 5 mL d'eau de double distillation. Le résultant a été filtré à travers un papier filtre. Une solution de  $\text{HNO}_3$  à 0,1 % est ensuite ajoutée au filtrat jusqu'à atteindre un volume total de 10 mL.

### **2.6.2. Digestion des échantillons blancs**

La digestion d'un blanc de réactif a également été réalisée en parallèle avec les échantillons d'épices et plante médicinal, en gardant tous les paramètres de digestion identiques. Pour l'analyse des échantillons d'épices, 6 échantillons de blanc de réactif ont été préparés. Tous les échantillons digérés ont été conservés au réfrigérateur jusqu'à leur analyse.

## **2.7. Optimisation des conditions de fonctionnement du plasma**

Pour obtenir les meilleures performances possibles d'un instrument analytique, il est nécessaire d'optimiser les paramètres opérationnels. Les paramètres qui influent sur les performances analytiques de l'ICP-OES comprennent la puissance RF, le débit de gaz du nébuliseur, le débit de gaz de torche, la hauteur de visualisation et le taux d'introduction de l'échantillon. Parmi eux, la puissance RF et le débit de gaz du nébuliseur sont les plus précieux (Todoli et al., 2002). Les valeurs appropriées de la puissance RF et du débit d'argon du nébuliseur sont des conditions opérationnelles qui pourraient réduire l'écart du signal analytique causé par la matrice de l'échantillon. Le plasma généré dans ces conditions est appelé robuste (Mermet, 1991 ; Todoli et al., 2002). Dans la présente étude, en utilisant un ICP à 40.68 MHz, la puissance RF a été variée de 700 W à 1200 W sous des valeurs constantes des autres conditions de plasma : débit de la pompe de rinçage 50 tr/min, débit de la pompe d'analyse 50 tr/min, débit de gaz du nébuliseur 0,7 L/min, débit de gaz de refroidissement 12 L/min, débit de gaz auxiliaire 0,5 L/min et délai d'introduction de l'échantillon de 30 s. Le débit d'argon du nébuliseur a été augmenté de 0,5 mL/min à 1,5 mL/min par incréments de 0,5 mL/min. Les meilleures conditions de fonctionnement du plasma ont été sélectionnées pour le rapport Mg II 280,270 nm/ Mg I 285,213 nm (Mg II/Mg I) supérieur à 10 (Mermet, 1991). Ce rapport s'est révélé être un bon compromis pour suivre les changements dans les conditions du plasma et est largement utilisé depuis le début de l'étude de l'ICP, restant un test approprié (Dennual et al., 2001).

### **2.7.1. Évaluation de l'effet de matrice (ME)**

L'étendue des effets de matrice est généralement représentée par l'ampleur de l'intensité relative d'émission. Après plusieurs tentatives pour obtenir une méthode standard de correction des effets de matrice, il a été suggéré que ces effets pourraient être surmontés en utilisant un seul étalon interne ou une combinaison de plusieurs étalons internes, ainsi qu'une méthode d'ajout dosé (Zhou, W., et al., 2017 ; Todoli et al., 2002). Pour éviter les effets de

matrice, la méthode d'ajout dosé a été utilisée. Une partie de l'échantillon a été enrichie d'une quantité connue d'étalon, soumis aux mêmes effets de matrice que l'analyte naturellement présent dans l'échantillon. Les courbes d'ajout dosé obtenues à partir d'échantillons de plants enrichis à différents niveaux de concentration selon la Food and Drug Administration des États-Unis (2015) (de 0,1 mg/L à 1,0 mg/L, sauf pour Pb, Ni, Cd et Cr, pour lesquels les niveaux d'enrichissement étaient de 0,01 mg/L à 0,1 mg/L) ont été comparées aux courbes d'étalonnage établies à partir d'étalons multi-élémentaires (**Sharpless et al., 2007**). L'effet de matrice a été calculé selon l'équation (II-11):

$$ME = (I_1 / I_2 - 1) \times 100 \quad (\text{II-11})$$

Où  $I_1$  et  $I_2$  représentent les intensités mesurées pour chaque raie dans la solution d'échantillon et la solution enrichie (spiked), respectivement.

## **2.8. Critères de validation de la méthode**

Le processus de validation de la méthode, basée sur la technique ICP-OES, a été exécuté conformément aux recommandations et protocoles de validation énoncés par Magnusson et Örnemark en 2014 (**Magnusson & Örnemark, 2014**). Cela incluait l'évaluation de l'exactitude, de la linéarité, de la précision, de la limite de détection (LOD), de la limite de quantification (LOQ) et de la mesure d'incertitude (MU), en utilisant des paramètres expérimentaux optimisés. Pour l'évaluation, les analyses ont été validées avec des étalons de contrôle de qualité (QC) et des étalons multiéléments de 0,1 mg/l qui ont été sélectionnés. La crédibilité de la méthode a été étudiée pour les neuf métaux lourds (Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn) en s'appuyant sur un programme statistique comme suit :

### **2.8.1. Conformité du système**

Ce test vise à vérifier la conformité du système dans son ensemble. y compris les outils. Les détecteurs et les solutions pour le processus de mesure. Le coefficient de variation (Écart type relatif en pourcentage (RSD%)) a été calculé pour trois lectures de cinq concentrations séquentielles préparées à partir d'une solution étalon multi-éléments à 1 mg/L pour les métaux mentionnés précédemment.

$$RSD\% = \frac{Mean}{SD} \times 100 \quad (\text{II-12})$$

Où SD est l'écart type du paramètre examiné,

Mean est la valeur moyenne du paramètre examiné,

100 est un facteur permettant de convertir la valeur en pourcentage.

### **2.8.2. Linéarité**

La linéarité d'une méthode analytique réside dans sa capacité à fournir des résultats proportionnels à la concentration de la substance analysée dans l'échantillon. Dans la plage qui lui est assignée. La mesure d'émission a été effectuée pour les solutions étalons préparées à des concentrations de 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,8 ; 0,9 ; 1 mg/L à des longueurs d'onde déjà

choisi. La linéarité de la réponse analytique a été obtenue en traçant les valeurs d'intensité (axe des ordonnées) par rapport aux valeurs de concentration (axe des abscisses). La plage de concentration est considérée comme donnant une réponse analytique linéaire si le coefficient de régression,  $R^2$ , est supérieur à 0,99.

### **2.8.3. Précision**

La précision exprime l'accord entre les résultats des tests individuels lors de la réalisation de plusieurs mesures pour les répétitions de l'échantillon lui-même. La méthode de précision a été étudiée à deux niveaux en examinant la répétabilité et la précision intermédiaire.

#### **2.8.3.1. Répétabilité (intra-jour)**

La précision de la méthode a été évaluée en tant que répétabilité des résultats dans les mêmes conditions de travail (même laboratoire, même analyste, mêmes appareils) après une courte période. La procédure décrite dans la section de préparation des échantillons a été suivie en mesurant la concentration des éléments dans trois échantillons enrichis. en injectant six répliqués de standards de référence multiéléments et d'échantillons respectivement (exprimés en écart-type (SD) et %RSD). Les standards de référence multiéléments avec une concentration de 250 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) et 500 ppb ( $\mu\text{g/L}$ ) pour chacun de ces éléments ont été utilisés pour évaluer la précision du système et les mesures de concentration. Six échantillons (1000 mg chacun) de ras-elhanot ont été digérés, dilués à 10 mL avec de l'eau bidistillée. Une calibration externe a été utilisée. Les valeurs de l'écart type relatif % RSD a été calculé de chaque élément à des intervalles de temps fixes toutes les deux heures.

#### **2.8.3.2. Précision intermédiaire (d'un jour à l'autre)**

Cela représente la variation des résultats lors de l'application de la même méthode dans le même laboratoire mais avec une modification des conditions d'analyse (jours différents. analystes différents ou appareils différents). La concentration de l'échantillon a été mesurée sur trois jours consécutifs. La valeur de l'écart type relatif (% RSD) a montré la différence des données obtenues à partir de différentes conditions. Six échantillons (1000 mg chacun) de ras-elhanot ont été digérés, dilués à 10 mL avec de l'eau bidistillée. Une calibration externe a été utilisée. Les valeurs de l'écart type relatif % RSD a été calculé de chaque élément à des intervalles de temps fixes tout un jour.

### **2.8.4. Limites de détection et de quantification**

#### **2.8.4.1. Limite de détection**

La limite de détection a été déterminée à partir la formule (II-10) doit être utilisée

$$LOD = 3 \times \frac{BEC \times RSD_{Blanc}}{100} \quad (\text{II-10})$$

Où **BEC** est la concentration équivalente au bruit de fond et **RSD** est l'écart-type relatif de 10 mesures de la solution analytique blanche.

#### **2.8.4.2. Limite de quantification**

Elle est calculée à partir de la relation  $LOQ = 10 \times \frac{BEC \times RSD_{Blanc}}{100}$  (II-10)

### 2.8.5. Études de Justesse

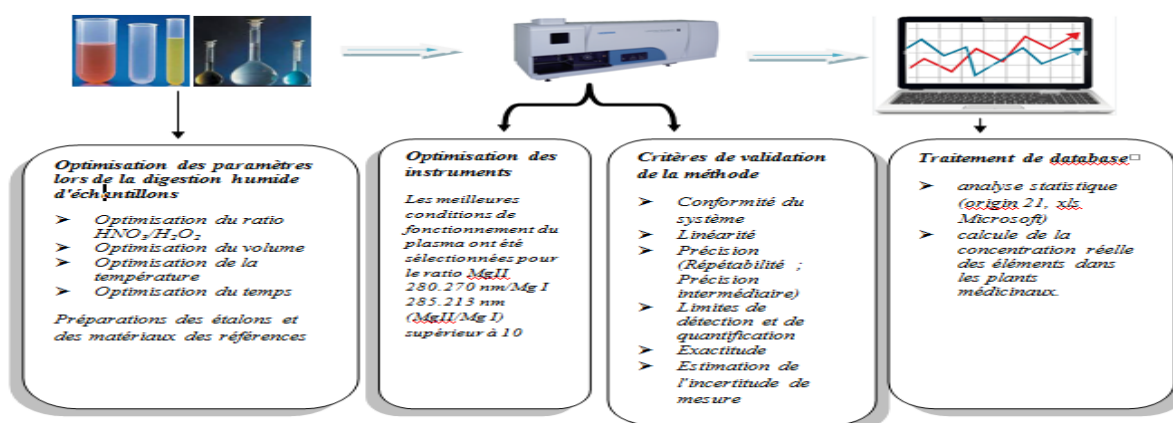
Des expériences d'ajout et de récupération de l'analyte ont été réalisées à trois niveaux de concentration et en triplicata pour chaque niveau d'ajout, afin d'évaluer l'exactitude de la méthode. Les concentrations d'analyte ajoutées sont décrites dans le Tableau 2.

**Tableau (II-3).** Concentrations d'analyte ajoutées pour les études d'addition et de récupération.

analyte	ajout 1 (µg/L)	ajout 2 (µg/L)	ajout 3 (µg/L)
Fe	200	250	500
Zn, Mn, Cu	50	150	300
Cd, Cr, Pb, Ni, Co	10	20	100

### 2.9. Analyse statistique :

L'étude a été réalisée sur deux matrices différentes de plantes, l'un est la plante de *Artemisia herba-alba asso* et l'autre est un mélange d'épices appelé Ras al Hanout. L'analyse a été effectuée sur au moins 3 réplicats individuels et au maximum 5 pour chaque concentration de chaque élément et matrice. Les données nécessaires au calcul des paramètres de validation tels que la linéarité, la limite de détection (LOD), la limite de quantification (LOQ), la précision et l'exactitude ont été présentées. L'analyse statistique des données a été réalisée à l'aide de Microsoft Excel et origin Pro.



**Figure (II-21) :** Résumé graphique (Graphical Abstracts)



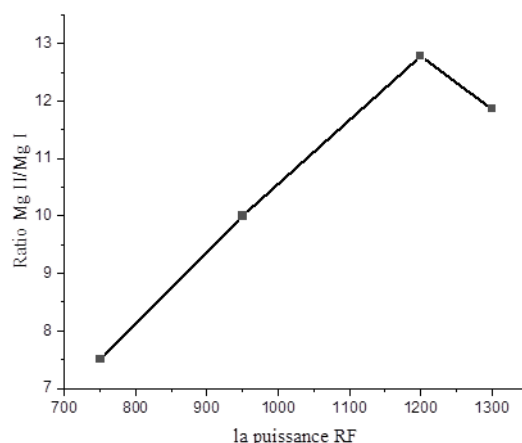
### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. Optimisation des conditions de fonctionnement du plasma

Le rapport MgII/MgI a été démontré comme un indicateur efficace de la robustesse du plasma (Mermet, 1991). Sur la figure (II-22), le rapport Mg II/Mg I est donné en fonction de la puissance RF pour les visualisations radiale. On peut observer que le rapport Mg II/Mg I augmente avec la puissance RF jusqu'à 1200 W, et au-delà de cette valeur, il diminue. Le rapport Mg II/Mg I le plus élevé, soit 12,78 a été obtenu avec une puissance RF de 1200 W, et cette valeur a été sélectionnée pour les étapes ultérieures. De plus, les écarts-types relatifs des mesures étaient les plus bas à cette valeur sélectionnée. Comme prévu, les résultats ont montré un rapport Mg II/Mg I plus élevé pour la configuration de visualisation radiale. Les rapports obtenus indiquent que l'instrument a fonctionné dans des conditions robustes (Brenner and Zander, 2000).

**Tableau (II-4)** Influence de la puissance RF sur le rapport d'intensité des lignes Mg II/Mg I pour les visualisations radiale

la puissance RF	Ratio Mg II/Mg I
750	7,5
950	10
1200	12,78
1300	11,86



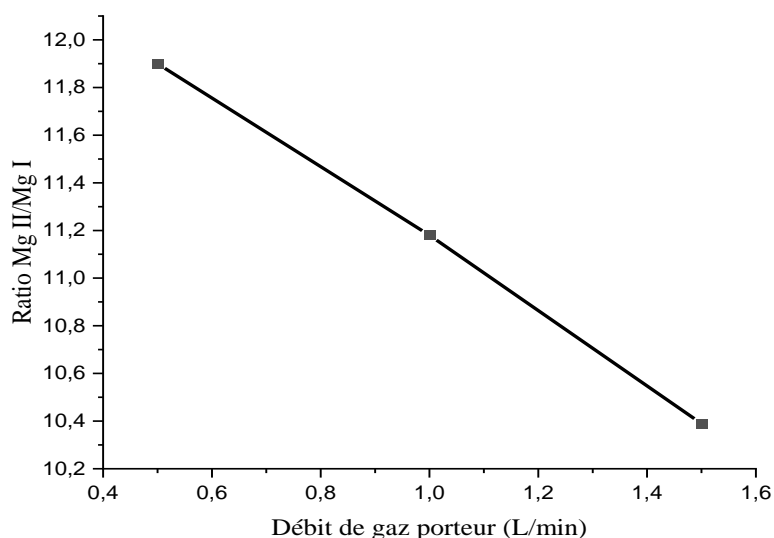
**Figure(II-22)** : Influence de la puissance RF sur le rapport d'intensité des lignes Mg II/Mg I

En utilisant une puissance RF de 1200 W, le débit de gaz du nébuliseur a été varié de 0,5 L/min à 1,5 L/min. À partir des résultats présentés sur la figure 1, on peut observer que le rapport Mg II/Mg I le plus élevé, a été obtenu avec un débit de gaz du nébuliseur de 0,5

L/min. Cette valeur a été sélectionnée pour les étapes ultérieures. Dans des conditions robustes, le plasma est plus stable face à tout changement dans les conditions de fonctionnement de l'ICP. De manière évidente, l'utilisation de conditions robustes a conduit à des conditions d'ICP plus reproductibles (Mermet, 1991 ; Brenner and Zander, 2000 ; Denuad et al., 2001). De plus, les écarts-types relatifs des mesures (0,54 % et 0,86 %) étaient les plus bas à cette valeur sélectionnée.

**Tableau (II-5)** Influence du débit de gaz porteur sur le rapport d'intensité des lignes Mg II/Mg I

Débit de gaz porteur (L/min)	Ratio Mg II/Mg I
0,5	11,9
1	11,18
1,5	10,39



**Figure (II-23)** : Influence du débit de gaz porteur sur le rapport d'intensité des lignes Mg II/Mg I.

### 3.2. La validation de la méthode

#### 3.2.1. Critères de performance:

Les paramètres caractéristiques de la courbe d'étalonnage analytique, tels que l'écart-type relatif moyen pour la répétabilité des mesures des solutions d'étalonnage (n = 5), la plage linéaire, le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) comme le sera démontré ultérieurement.

##### 3.2.1.1. La sélectivité et la Sélection des lignes analytiques (les longueurs d'onde)

L'optimisation des performances analytiques de l'ICP-OES nécessite une sélection optimale des lignes afin de minimiser le niveau d'interférence spectrale, l'effet de matrice et les limites de détection. La sélection des lignes analytiques dans le mode de visualisation radial du plasma, après l'étude du rapport pente<sub>éta</sub>/pente<sub>ajout</sub> et de l'effet de matrice, est

présentée dans le Tableau 1. La sélection finale des longueurs d'onde a également pris en compte la précision obtenue pour chaque ligne. Comme le montre le Tableau (II-6), les pentes des deux types de lignes étaient statistiquement comparables, ce qui indique l'absence d'effets de matrice. De plus, des valeurs plus faibles d'effet de matrice produisent une précision plus élevée en raison de la présence des constituants de la matrice. Les données d'effet de matrice allant jusqu'à 7 % indiquent que la méthode d'évaluation de l'effet de matrice génère des résultats fiables.

**Tableau (II-6).** Ligne d'analyte sélectionnée avec le rapport  $\text{pente}_{\text{éta}}/\text{pente}_{\text{éch}}$  et l'effet de matrice (EM).

élément	La longueur d'onde (nm)	Ratio $\text{Pente}_{\text{éta}}/\text{pente}_{\text{ajout}}$	EM (%)
Pb	220,353	0,971	-2,9
Cd	228,802	1,008	0,84
Cr	205,552	0,947	-5,3
Ni	231,604	0,989	-1,1
Mn	257,610	0,981	-1,9
Cu	324,754	1,025	2,5
Zn	206,191	0,986	-1,4
Fe	259,940	1,007	0,7
Co	238,892	1,063	6,3

Les limites de détection et de quantification avec la plage linéaire des courbes d'étalonnage et les coefficients de corrélation sont donnés dans le Tableau 2. La puissance de détection de l'approche analytique optimisée de l'ICP OES était suffisante pour déterminer la concentration des éléments analysés dans des échantillons de plants médicinaux, comme le sera démontré ultérieurement. Comme mentionné dans le travail de revue de Todoli et al. (2002), l'optimisation des conditions instrumentales et l'évaluation de l'effet de matrice conduisent à des limites de détection plus basses. Selon les valeurs obtenues pour le coefficient de corrélation ( $r > 0,9994$ ), la linéarité était bonne dans les intervalles vérifiés.

### 3.2.2. Linéarité

Pour évaluer la linéarité de la méthode, six solutions étalons de chaque élément, avec des concentrations de 0 mg/L, 0,2 mg/L, 0,3 mg/L, 0,8 mg/L, 0,9 mg/L et 1 mg/L, ont été analysées à l'aide de l'appareil ICP-OES, et les réponses ont été enregistrées. Comme le montre le tableau (II-7). Les valeurs de l'écart type relatif pour la répétabilité des mesures des solutions d'étalonnage se situaient dans la plage de 0,015 à 2,06 %. Toutes les valeurs de l'écart type relatif n'ont pas dépassé la limite recommandée de 3%. Ce qui indique la pertinence du système. y compris l'appareil d'émission atomique. Pour le processus de mesure.

**Tableau (II-7) :** Les valeurs de l'écart type relatif des étalons

		0.2mg/L	0.3 mg/L	0.8 mg/L	0.9 mg/L	1 mg/L	Valide.
Cd	Intensité	326506,86	484279,12	1273508,5	1438608,4	1603713	oui
	RSD(%)	0,7	0,15	0,5	0,036	0,33	
Co	Intensité	127749,92	186289,98	479587,76	548114,25	601989,18	oui
	RSD(%)	0,98	0,087	0,9	0,88	0,16	
Cr	Intensité	393090,57	497803,57	964305,15	1054342,8	1153997,6	oui
	RSD(%)	0,76	0,29	0,13	0,23	0,51	
Cu	Intensité	300096,82	419497,26	1020391,6	1136470,2	1248340,8	oui
	RSD(%)	0,98	0,6	0,52	0,14	0,52	
Fe	Intensité	338497,74	432903,76	506389,27	683010,73	885061,55	oui
	RSD(%)	1,32	0,84	1,76	0,71	1,87	
Mn	Intensité	914628,32	1336763,6	3410874,1	3983743,9	4411513,8	oui
	RSD(%)	1,34	0,015	2,06	1,1	0,85	
Ni	Intensité	151880,93	203798,36	461606,22	518896,03	581288,83	oui
	RSD(%)	1,81	0,5	1,56	0,49	1,32	
Pb	Intensité	33338,1	43537,65	103017,72	115802,85	126247,35	oui
	RSD(%)	1,44	0,45	0,16	0,69	0,6	
Zn	Intensité	325421,44	408208,11	482706,48	669873,1	847064,18	oui
	RSD(%)	1,96	0,64	1,5	1,45	1,16	

Il a été constaté que les courbes d'étalonnage étaient linéaires dans cette plage, avec des valeurs du coefficient de corrélation supérieures à 0,990 pour tous les éléments. Ce résultat a démontré la linéarité de la méthode dans la plage spécifiée. À partir du programme, l'équation de la droite peut être déduite comme suit (tableau II-8), où chaque valeur d'émission correspond à une valeur de concentration.

**Tableau (II-8) :** l'équation de la droite, coefficient de régression.

Element	La longueur d'onde (nm )	l'équation de la droite	R	R <sup>2</sup>
Pb	220,353	$I = 8016 + 118947 \times C$	0,9998	0,9996
Cd	228,802	$I = 5749 + 1592644 \times C$	0,9999	0,9998
Cr	205,552	$I = 219767 + 929481 \times C$	0,9996	0,9992
Ni	231,604	$I = 43883 + 530404 \times C$	0,9998	0,9996
Mn	257,610	$I = 35009 + 4339824 \times C$	0,9996	0,9992
Cu	324,754	$I = 63108 + 2364752 \times C$	0,9998	0,9996
Zn	202,551	$I = 7440 + 1611846 \times C$	0,9999	0,9998
Fe	259,940	$I = 353933 + 796272 \times C$	0,9994	0,9988
Co	238,892	$I = 7498 + 595454 \times C$	0,9999	0,9998

### 3.3. Précision

#### 3.3.1. Répétabilité (intra-jour)

Tableau (II-9) illustre la répétabilité intra-jour pour divers éléments à deux concentrations, à savoir 0,25 mg/kg et 0,5 mg/kg, en comparant la RSD et le SD comme paramètres de variabilité. En général, une bonne répétabilité a été enregistrée, avec une RSD généralement inférieure à 3 %, bien qu'elle soit légèrement élevée pour certains éléments à faible concentration, par exemple, le Mn avec une RSD de 3,51 % à 0,25 mg/kg. Pour le Cd, le Cr et

le Pb, la RSD reste stable ou diminue avec l'augmentation de la concentration, indiquant ainsi une meilleure précision à 0,5 mg/kg, bien que le SD ait légèrement augmenté. En revanche, pour le Cu, le SD a augmenté tandis que la RSD a diminué à 0,5 mg/kg, ce qui reflète une meilleure reproductibilité malgré une dispersion absolue plus importante. Pour des éléments comme le Ni et le Fe, la répétabilité est excellente, avec une RSD faible (< 2 %) et un SD très faible, même à des concentrations élevées. À l'inverse, le Mn présente une variabilité notable malgré un SD faible. Ces résultats montrent que, bien que la méthode soit satisfaisamment précise pour la plupart des éléments, pour certains analytes, la répétabilité diminue lorsque les concentrations augmentent.

**Tableau (II-9) : la répétabilité (intra-jour)**

ELEMENTS	RSD (0,25mg/kg)		RSD (0,5mg/kg)	
	moyen	SD	moyen	SD
Cd	1,84	0,01	1,94	0,12
Co	1,74	0,04	1,96	0,08
Cr	2,84	0,07	2,14	0,3
Cu	2,74	0,21	2,81	0,05
Fe	1,93	0,08	1,87	0,06
Mn	3,51	0,06	2,97	0,04
Ni	1,2	0,05	1,76	0,02
Pb	2,3	0,14	1,3	0,13
Zn	1,6	0,03	2,68	0,08

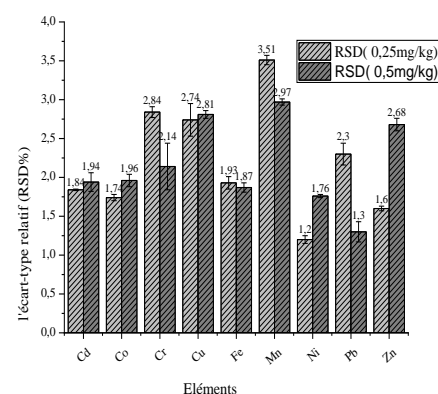


Figure II- 24 - Représentation graphique du calcul de l'écart-type relatif (RSD%) pour observer la précision de la méthode, en utilisant le test de répétabilité

### 3.3.2. Précision intermédiaire (d'un jour à l'autre)

Le tableau (II-10) compare les répétitions pour déterminer la précision intermédiaire. On observe que les valeurs de l'écart type relatif étaient de 1,52% à 14,28 pour tous les éléments. La plus part des valeurs ne dépassant pas la valeur recommandée de 11%. Cela montre la précision de cette méthode et indique que les variations quotidiennes n'ont pas conduit à des différences significatives dans les résultats.

**Tableau (II-10) : Précision intermédiaire (d'un jour à l'autre)**

Élément	Jour 1	Jour 2	Jour 3	Moyenne	SD	RSD (%)
Cd	1,22 ± 0,002	1,24 ± 0,007	1,32 ± 0,008	1,26	0,053	4,2
Co	1,13 ± 0,01	1,18 ± 0,03	1,11 ± 0,04	1,14	0,036	3,16
Cr	2,75 ± 0,02	2,41 ± 0,04	2,8 ± 0,005	2,65	0,212	7,99
Cu	4,41 ± 0,03	4,54 ± 0,009	4,51 ± 0,07	4,49	0,068	1,52
Fe	576,20 ± 8,14	524,20 ± 7,35	538,20 ± 10,58	546,2	26,91	4,93
Mn	31,18 ± 2,09	29,64 ± 1,48	35,78 ± 3,49	32,2	3,19	9,92
Ni	2,79 ± 0,54	3,02 ± 0,24	2,69 ± 0,07	2,73	0,319	11,66
Pb	2,48 ± 0,05	2,33 ± 0,15	1,87 ± 0,21	2,23	0,318	14,28

Zn	82,32 ± 2,06	79,04 ± 1,21	74,16 ± 2,11	78,51	4,11	5,23
----	--------------	--------------	--------------	-------	------	------

### 3.4.Limites de détection et de quantification

Les valeurs de la limite de détection (LOD) et de la limite de quantification (LOQ) ont été calculées individuellement pour chaque élément de la méthode, en raison de sensibilités différentes spécifiquement déterminées pour cette approche. La LOD représente la concentration minimale de l'analyte pouvant être détectée avec un niveau de fiabilité défini, tandis que la LOQ correspond à la quantité minimale d'analyte pouvant être quantifiée avec un niveau acceptable de précision et d'exactitude dans la méthodologie. Les données relatives à la LOD et à la LOQ sont répertoriées dans le tableau (II-11).

**Tableau (II-11) :** Limites de détection et de quantification

Element	Pb	Cd	Cr	Ni	Mn	Cu	Zn	Fe	Co
LOD (µg.L <sup>-1</sup> )	12,3	4,5	6,4	6,1	2,0	14,7	19,3	2,0	4,9
LOQ (µg.L <sup>-1</sup> )	41,0	15,0	21,3	20,3	6,6	49,0	64,3	6,6	16,3

### 3.5. Justesse (le taux de recouvrement)

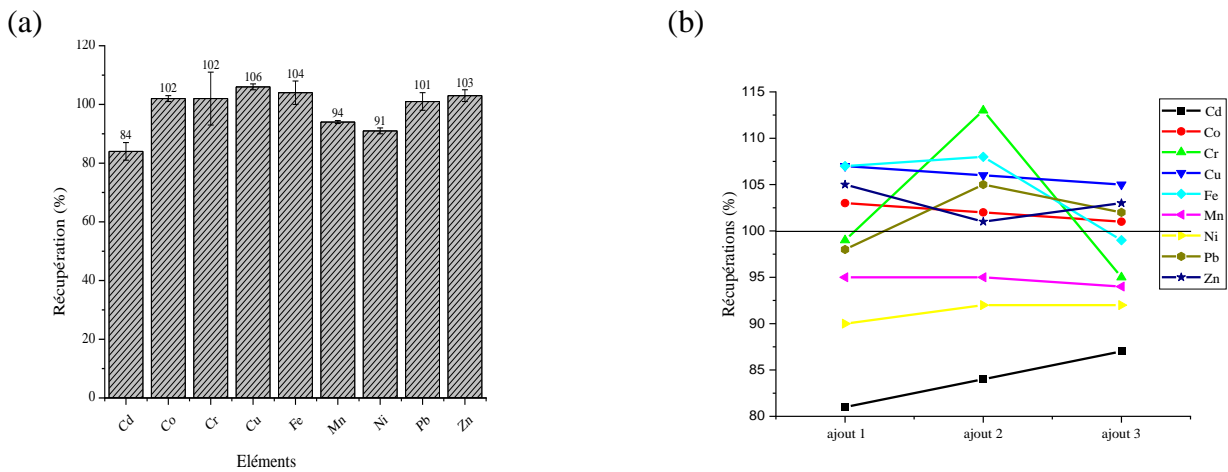
La récupération a été effectuée avec l'ajout des étalons dans la matrice à trois concentrations différentes et en effectuant six mesures répétées pour chaque concentration. Les valeurs de récupération obtenues à partir des expériences de spike ont été utilisées, Si les échantillons spiked sont préparés à partir d'une matrice d'échantillon qui contient l'analyte, la situation est complexe (**Barwick & Ellison, 2000**), La récupération pour chaque échantillon, TR, est donnée par l'équation (II-14) :

$$\text{Taux de recouvrement (\%)} = \frac{(C_{\text{mesurée}} - C_{\text{initial}})}{C_{\text{ajoutée}}} \times 100 \quad (\text{II-14})$$

La plage d'acceptation a été basée sur la méthode AOAC, qui spécifie que la limite de récupération doit être entre 80 et 110% (**AOAC international. 2016**), Pour analyser la récupération de la méthode, des graphiques ont été construits avec la moyenne de tous les éléments, présentés dans la tableau (II-12) , où l'on a pu observer que tous les éléments étudiés dans cette étude se trouvent dans la plage d'acceptation proposée, variant entre 84 et 106%, Autrement dit, tous les éléments se sont avérés satisfaisants, Cependant, des graphiques ont été construits avec les trois répétitions indépendantes pour chaque élément, afin de pouvoir observer les variations dans chaque répétition, Les données sont présentées dans la Figure (25 a) et la Figure (25b), Les éléments Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn ont varié dans la plage d'acceptation, Cela indique une bonne exactitude de la méthode analytique utilisée dans la mesure,

**Tableau (II-12)** Récupérations obtenues pour les analytes dans les plants en utilisant les conditions optimisées,

élément	récupération (ajout 1)/%	récupération (ajout 2)/%	récupération (ajout 3)/%	Récupération (%)	
				moyenne	± SD (%)
Cd	81	84	87	84	3
Co	103	102	101	102	1
Cr	99	113	95	102	9
Cu	107	106	105	106	1
Fe	107	108	99	104	4
Mn	95	95	94	94	0,5
Ni	90	92	92	91	1
Pb	98	105	102	101	3
Zn	105	101	103	103	2



**Figure II-25 a ,b** - Représentation graphique du test de récupération avec les données de la moyenne de récupération de chaque élément pour vérifier l'exactitude de la méthode

### 3.6. Estimation de l'incertitude de mesure

L'incertitude est une quantification du doute concernant le résultat et permet de déterminer si le résultat de la mesure est adapté à l'objectif visé. Il existe plusieurs approches liées à l'incertitude de mesure, mais les plus courantes sont les approches dites "Top-Down" (du haut vers le bas) et "Bottom-up" (du bas vers le haut). Ensuite, l'incertitude globale est obtenue en identifiant, quantifiant et combinant toutes les contributions individuelles à l'incertitude (Hawam, A. A. 2022).

Dans cette étude, l'approche "Bottom-up" a été utilisée en se basant sur les données obtenues lors de la validation de la méthode. Il a été constaté que l'incertitude de l'extraction (minéralisation), qui relève de la précision et du Justesse, représente la principale source d'incertitude standard combinée. L'incertitude relative élargie a ensuite été calculée en utilisant un facteur de couverture (k) de 2 avec un niveau de confiance de 95 %.

Le facteur de couverture est un facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude standard combinée afin d'obtenir une incertitude élargie. Un facteur de couverture typique varie de 2 à 3 en fonction du degré de liberté (95–99 %) et peut être obtenu à partir de la table de Student (Ehrlich, C. 2014 ; Hawam, A. A. 2022).

### 3.6.1. Estimation de l'incertitude d'étude de la précision (répétabilité)

Les résultats ont montré que les RSD observés pour les différentes concentrations étaient tous d'un ordre de grandeur similaire pour tous les métaux lourds entre les différents échantillons. Cela indique que le RSD est approximativement proportionnel à la concentration de l'analyte. Dans de tels cas, il est approprié de regrouper les RSD de chaque analyte en utilisant l'Éq. (II-14). Finalement, les RSD regroupés de chaque analyte et provenant de différents échantillons ont été combinés à l'aide de l'Éq. (II-15) pour obtenir une estimation représentative ou unique de l'incertitude de la précision, u(P), (Mohamed, R. et al. 2020) avec des valeurs respectives de .....pour As, Cd, Pb et Sb.

$$RSD = \sqrt{\frac{(RSD_1) + (RSD_2)}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)}} \quad (II-14)$$

$$u(P) = \sqrt{\frac{(RSD_1)^2 (n_1 - 1) + (RSD_2)^2 (n_2 - 1) + \dots}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1) + \dots}} \quad (II-15)$$

**Tableau (II-13) :** Estimation de l'incertitude d'étude de la précision (répétabilité)

elements	0,25mg/L		0,5mg/L		u(P) (%)
	RSD (%)	SD (%)	RSD (%)	SD (%)	
Cd	1,84	0,01	1,94	0,12	1,89
Co	1,74	0,04	1,96	0,08	1,85
Cr	2,84	0,07	2,14	0,3	2,51
Cu	2,74	0,21	2,81	0,05	2,78
Fe	1,93	0,08	1,87	0,06	1,90
Mn	3,51	0,06	2,97	0,04	3,25
Ni	1,2	0,05	1,76	0,02	1,51
Pb	2,3	0,14	1,3	0,13	1,87
Zn	1,6	0,03	2,68	0,08	2,21

### 3.6.2. Estimation de l'incertitude d'étude du Justesse

Les valeurs de récupération obtenues ont été utilisées pour calculer l'incertitude standard de la récupération, u(Rec), ainsi que l'incertitude standard relative (RSU) en utilisant



respectivement les équations. (II-16) et (II-17). De plus, un test t de *Student* a été utilisé pour déterminer si la moyenne de la récupération est significativement différente de 1. D'après les résultats obtenus, il a été constaté que la valeur critique  $t_{crit}$  était supérieure aux valeurs  $t_{cal}$ , ce qui signifie que les récupérations obtenues lors de la validation n'étaient pas significativement différentes de 100 %, et qu'aucune correction n'était donc nécessaire sur les résultats d'analyse (Mohamed, R. et al. 2020).

Une autre source d'incertitude contribuant à l'incertitude du Justesse est la pureté des standards de référence à partir desquels les solutions enrichies sont préparées. La pureté de chaque standard de référence est fournie par le fabricant, et l'incertitude standard,  $u(\text{purity})$ , a été calculée en utilisant une distribution rectangulaire. Finalement, l'incertitude liée au Justesse est obtenue en combinant la RSU de chaque contributeur d'incertitude en utilisant l'équation. (II-18),

Incertitude standard ;

$$\mu(\text{Rec}) = \text{Rec} \times \frac{C_{sd}}{C_{mean}} \sqrt{\frac{1}{n}} \quad (\text{II-16})$$

Incertitude standard relative ;

$$RSU = \frac{\mu(\text{Rec})}{\text{Rec}(\%)} \quad (\text{II-17})$$

$$RSU^* = \sqrt{\left( \frac{(n_1 - 1)(\mu(\text{Rec}))^2 + (n_2 - 1)(\mu(\text{Rec}))^2}{(n_1 - 1) + (n_2 - 1)} \right) + \left( \frac{\mu_{MRC}}{C_{MRC}} \right)^2} \quad (\text{II-18})$$

L'incertitude standard pour la récupération ( $u(\text{Rec})$ ) et l'incertitude relative standard (RSU) ont été déterminées en utilisant les formules fournies (Équations II-16 - II-18). Le RSU mesure la précision par rapport à la valeur mesurée, tandis que  $u(\text{Rec})$  quantifie l'incertitude associée à la récupération. À partir des valeurs calculées de RSU pour chaque élément (Tableau (II-14)), nous observons que les valeurs de RSU varient légèrement entre les éléments, mais aucune d'entre elles ne présente une incertitude excessivement élevée. Par exemple, le RSU pour le Pb est de 0,0107, indiquant une incertitude relativement faible, tandis que le Mn présente une valeur de RSU légèrement plus élevée, à savoir 0,0137. Ces valeurs indiquent un bon niveau de précision dans le processus de récupération pour tous les éléments analysés, avec une récupération plus cohérente dans les échantillons enrichis (spiked).

Le test t de *Student* a été utilisé pour comparer les valeurs moyennes de récupération avec la récupération attendue de 100 %. Les résultats du test ont révélé que la valeur t-calculée est inférieure à la valeur t-critique, ce qui signifie que les récupérations moyennes ne sont pas significativement différentes de 100 %. Par conséquent, rien n'indique que les récupérations soient biaisées, la procédure analytique est précise et aucune correction des résultats d'analyse n'est nécessaire.

**Tableau (II- 14)** Incertitude standard, incertitude standard relative (en mg/L).

Élément	Rec (%)	Rec/100	C <sub>sd</sub> (mg/L)	C <sub>mean</sub> (mg/L)	n	μ(Rec) (mg/L)	RSU	RSU* (%)
Pb	84	0,84	0,1	0,01065	6	0,009	0,0107	0,939
Cd	102	1,02	0,1	0,01005	6	0,0161	0,0158	0,996
Cr	102	1,02	0,01	0,09	6	0,0176	0,0172	1,112
Ni	106	1,06	0,01	0,01002	6	0,0149	0,0140	0,981
Mn	104	1,04	0,05	0,0503	6	0,0143	0,0137	0,986
Cu	94	0,94	0,05	0,0502	6	0,0130	0,0138	0,991
Zn	91	0,91	0,05	0,0502	6	0,0126	0,0138	0,991
Fe	101	1,01	0,2	0,195	6	0,0155	0,0154	1,026
Co	103	1,03	0,01	0,01001	6	0,0141	0,0137	0,991

De plus, la pureté des standards de référence utilisés pour enrichir les échantillons constitue une autre source d'incertitude, et son impact sur l'incertitude du biais a été pris en compte. Les valeurs de pureté fournies par le fabricant ont été utilisées pour calculer l'incertitude liée à la pureté ( $u(\text{pureté})$ ) à l'aide d'une distribution rectangulaire. Ces incertitudes ont été combinées pour obtenir l'incertitude globale du biais pour les éléments analysés

### 3.6.3. Incertitude standard combinée

Lors de l'étude de validation interne de la procédure analytique, les sources d'incertitude liées à la précision et au biais ont été minutieusement examinées. Les deux incertitudes ont été combinées en utilisant l'Éq. (II-19). Finalement, l'incertitude élargie  $U(C_{\text{metal}})$  a été calculée en multipliant l'incertitude standard combinée par un facteur de couverture de 2 avec un niveau de confiance de 95 %, et les valeurs sont résumées dans le Tableau (II-15).

$$\frac{U(C_{\text{metal}})}{C_{\text{metal}}} = \sqrt{(\text{precision})^2 + (\text{bias})^2} \quad (\text{II-19})$$

**Tableau (II-15)** Composants de l'incertitude, incertitude standard combinée et incertitude élargie .

Éléments	Précision (u(P) (%))	Justesse (RSU*)	Incertitude standard combinée	Incertitude élargie $U$ (%)
Pb	1,87	0,939	2,09	4,18
Cd	1,89	0,996	2,13	4,26
Cr	2,51	1,112	2,75	5,50
Ni	1,51	0,981	1,80	3,60
Mn	3,25	0,986	3,40	6,80
Cu	2,78	0,991	2,95	5,90
Zn	2,21	0,991	2,42	4,84
Fe	1,9	1,026	2,16	4,32
Co	1,85	0,991	2,10	4,20

Les autres sources d'incertitude sont adéquatement couvertes par les données de précision et de récupération. Étant donné que les balances analytiques, les dispositifs volumétriques et les conditions environnementales étaient régulièrement contrôlés, et que les vérifications ont été effectuées sur une longue période avec des variations au niveau des analystes, des outils de laboratoire et des étalonnages, on peut supposer que l'influence de la variabilité de la plupart des sources sur l'incertitude de mesure est couverte par la précision intra-laboratoire (Djellouli, O., et al. 2018). De plus, l'incertitude liée à la précision des mesures et à la récupération représente les facteurs les plus influents sur les résultats (Yenisoy-Karakaş, S. 2012)

### 3.7. Surveillance des échantillons réels

La méthode validée a été utilisée pour l'analyse du Pb, Cd, Cr, Ni, Mn, Cu, Zn, Fe et Co dans des échantillons de plantes médicinales et d'épices. Les concentrations réelles des métaux lourds ont été calculées en tenant compte de la justesse analytique afin d'obtenir des valeurs plus proches de la réalité. Equ (II-20)

$$C_{réelle} = \frac{C_{mesurée}}{Justesse} \quad (II-20)$$

$$U_{abs} = \frac{U(\%)}{100} \times C_{réelle} \quad (II-21)$$

Les incertitudes élargies  $U$  (%) (( $k = 2$ )), correspondant à un niveau de confiance de 95 %, ont été estimées conformément à l'équation (II-19), Les incertitudes absolue en combinant les incertitudes élargies et au la concentration réelle (Éq. (II-21)).

La concentration réelle en métaux lourds de l'échantillon Ras El Hanout, étiqueté 2r4n (voir Annexe 2), est présentée dans le tableau (II-16). Ces résultats traduisent une bonne maîtrise de la méthode analytique utilisée (ICP-OES).

Cette procédure de validation a également été appliquée dans **les chapitres 3 et 4**.

**Tableau(II-16) :** La concentration réelle de l'échantillon Ras El Hanout, étiqueté 2r4n

	Précision U (P) (%)	Justesse (RSU*)	Incertitude standard combinée	Incertitude élargie U (%)	C mesurée (mg/L)	C réelles (mg/kg)	U absolue	Résultats final (avec incertitude) mg/Kg
Pb	1,87	0,939	2,09	4,18	0,04	0,426	0,018	<b>0,426 ± 0,018</b>
Cd	1,89	0,996	2,13	4,26	0,01	0,100	0,004	<b>0,100 ± 0,004</b>
Cr	2,51	1,112	2,75	5,50	0,04	0,360	0,020	<b>0,360 ± 0,020</b>
Ni	1,51	0,981	1,80	3,60	0,03	0,306	0,011	<b>0,306 ± 0,011</b>
Mn	3,25	0,986	3,40	6,80	0,49	4,97	0,338	<b>4,97 ± 0,34</b>
Cu	2,78	0,991	2,95	5,90	0,19	1,92	0,113	<b>1,92 ± 0,11</b>
Zn	2,21	0,991	2,42	4,84	1,48	14,93	0,723	<b>14,93 ± 0,72</b>
Fe	1,9	1,026	2,16	4,32	2,9	28,27	1,22	<b>28,27 ± 1,22</b>
Co	1,85	0,991	2,10	4,20	0,01	0,101	0,004	<b>0,101 ± 0,004</b>

#### 4. CONCLUSION

Dans cette étude, la quantification des métaux lourds dans les échantillons d'épices de ras el hanout et de la plante chih a été réalisée à l'aide de la digestion humide sur plaque chauffante. Après optimisation du protocole de digestion, 9 éléments ont été déterminés par ICP-OES : Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn, en utilisant une calibration externe avec des solutions standard aqueuses de multiéléments. La méthode a été validée avec succès en tenant compte de paramètres tels que la justesse, la précision, les LOD (limites de détection), les LOQ (limites de quantification) et la linéarité, en utilisant l'approche de la méthode ascendante (*bottom-up method*). Les sources d'incertitude ont été identifiées.

L'optimisation de l'équipement ICP-OES a été réalisée en tenant compte des paramètres suivant Fréquence de 27,12 MHz, puissance radiofréquence (RF) de 1200 W, débit de plasma de 12 L par minute et débit du nébuliseur de 1,5 mL par minute. Les taux d'aspiration des échantillons étaient de 0,8 L min<sup>-1</sup> et un débit auxiliaire de 0,0 L min<sup>-1</sup>. La vue axiale a été utilisée ; quant à la longueur d'onde, elle était la suivante : Cr 205,552 nm, Zn 206,191 nm, Pb 220,353 nm, Cd 228,802 nm, Ni 231,604 nm, Co 238,892 nm, Mn 257,610 nm, Fe 259,940 nm, Cu 324,754 nm.

L'étude de validation réalisée a démontré que, pour la méthodologie analytique développée, les éléments chimiques étudiés sont sélectifs, sensibles, linéaires, précis et robustes, La validation de la méthodologie selon les paramètres requis par la norme

INMETRO (2011) a permis d'assurer la qualité et la précision des résultats obtenus dans la matrice d'intérêt,

Les tests de linéarité ont démontré que la méthode est linéaire dans la plage de travail développée, avec un coefficient de corrélation ( $r$ ) supérieur à 0,9994.

Les tests de précision, avec l'utilisation du test de répétabilité, ont été satisfaisants, car tous les éléments ont obtenu un écart-type relatif (RSD%) inférieur à la limite autorisée de 10%,

L'exactitude de la méthode a été testée à travers les tests de récupération, et tous les éléments ont obtenu une récupération acceptable dans les limites sélectionnées, entre 80 et 110%. De plus, la méthode s'est révélée robuste lors des tests effectués,

L'estimation de l'incertitude de la méthode a été réalisée à partir des différentes sources d'incertitude et du modèle mathématique utilisé. L'incertitude absolue estimée variait entre 0,004 et 0,723 de la concentration trouvée.

Les résultats obtenus révèlent que les méthodes de digestion proposées et la technique de mesure (ICP-OES) peuvent être appliquées avec succès à l'analyse de différents types de plantes et des épices. En utilisant les conditions de fonctionnement optimisées, pour analyser les échantillons des plantes médicinales et des épices dans les chapitres 3 et 4.

## 5. Les references

### A

- Allegrini, F., & Olivieri, A. C. (2014). IUPAC-consistent approach to the limit of detection in partial least-squares calibration. *Analytical chemistry*, 86(15), 7858-7866.
- Altundag, H., & Tuzen, M. (2011). Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology*, 49(11), 2800-2807.
- AOAC international. (2016). Guidelines for Standard Method Performance Requirements. Appendix F.
- Akyar, I. (Ed.). (2011). *Wide spectra of quality control*. BoD–Books on Demand.
- Barnard, T. W., et al. (1993)"Comparison of Czerny-Turner and Echelle spectrometers for atomic emission spectrometry." *Applied Spectroscopy*, 47(6), 662-669.

### B

- Barwick, V. J., & Ellison, S. L. R. (2000). Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches. Eurachem/CITAC Guide.
- Boumans, P. W. J. M. (1987). Introduction to atomic emission spectrometry. *Inductively Coupled Plasma Emission Spectroscopy-Part, 1*, 1.
- Brockaert, J. A. C. (2005) *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. Wiley-VCH,

### D

- De Bièvre, P. (2012). The 2012 international vocabulary of metrology: ‘VIM’. *Chemistry International--Newsmagazine for IUPAC*, 34(3), 26-27.
- Djellouli, O., Rozet, E., Dahmani, B., & Hubert, P. (2018). Compromise in uncertainty estimation by modelling and validation approaches for an HPLC-UV method for measurement of biochemical indicators of vitamins A and E. *Analyst*, 143(6), 1492-1501.
- Dennaud, J., Howes, A., Poussel, E., & Mermet, J.-M. (2001). Study of ionic-to-atomic line intensity ratios for two axial viewing-based inductively coupled plasma atomic emission spectrometers. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 56(1), 101–112.
- Duruz, J. (2016), 10 Ras el Hanout and Preserved Lemons, In *Cooking Cultures: Convergent Histories of Food and Feeling* (p, 201),

### E-J

- Ellison, S. L., & Williams, A. (2012). Quantifying uncertainty in analytical measurement.
- Ehrlich, C. (2014). Terminological aspects of the Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM). *Metrologia*, 51(4), S145.
- Frayret, J., Mermet, J.-M., & Paucot, H. (2012). ICP-OES: Inductively coupled plasma – Optical spectrometry . *Techniques de l'Ingénieur*.

- Joint Committee for Guides in Metrology. (2020). Evaluation of measurement data: Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM 1995 with minor corrections) (JCGM 100:2008, with 2020 update). Sèvres, France: BIPM. Retrieved from

#### H

- Harris, D. C. (2007). *Análise química quantitativa*. Rio de Janeiro: LTC.
- Hawam, A. A. (2022). The Quantifying of Uncertainty in Measurement. In *Handbook of Metrology and Applications* (pp. 1-31). Singapore: Springer Nature Singapore.
- HOU, Xiandeng; JONES, Brandley T. (2000). Inductively Coupled Plasma/Optical Emission Spectrometry. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Winston-Salem, USA : R.A. Meyers.

#### G

- Ginés Rosias, M. F. (1998). Espectrometria de emissão atômica com plasma acoplado indutivamente - ICP-AES . Piracicaba - SP: CENA - Centro de Energia Nuclear na Agricultura/USP - Universidade de São Paulo.

#### K

- Kunze, H. J. (2009). *Introduction to plasma spectroscopy* (Vol. 56). Springer Science & Business Media.
- Khan, S. R., Sharma, B., Chawla, P. A., & Bhatia, R. (2022). Inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES): a powerful analytical technique for elemental analysis. *Food Analytical Methods*, 1-23.
- Kovács, B., Gyori, Z., Prokisch, J., Loch, J., & Daniel, P. (1996). A study of plant sample preparation and inductively coupled plasma emission spectrometry parameters. *Communications in soil science and plant analysis*, 27(5-8), 1177-1198.
- Koo, T. K., & Li, M. Y. (2016). A guideline of selecting and reporting intraclass correlation coefficients for reliability research. *Journal of chiropractic medicine*, 15(2), 155-163.
- Karageorgou, E., & Samanidou, V. (2014). Youden test application in robustness assays during method validation. *Journal of Chromatography A*, 1353, 131-139.
- Magnusson, B., & Örnemark, U. (2014). Eurachem guide: The fitness for purpose of analytical methods – A laboratory guide to method validation and related topics. Eurachem Guide (2nd ed.). ISBN 978-91-87461-59-0.

#### M

- Marin, Ș., Lăcrimioara, Ș., & Cecilia, R. O. M. A. N. (2011). evaluation of performance parameters for trace elements analysis in perennial plants using icp-oes technique. *Journal of Plant Development*, 18.
- Mermet, J. M. (1991). Use of magnesium as a test element for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry diagnostics. *Analytica chimica acta*, 250, 85-94.
- Mighri, H., Hajlaoui, H., Akrouf, A., Najjaa, H., & Neffati, M. (2010). Antimicrobial and antioxidant activities of Artemisia herba-alba essential oil cultivated in Tunisian arid zone, *Comptes Rendus Chimie*, 13 (3), 380-386,
- Mohamed, R., Zainudin, B. H., & Yaakob, A. S. (2020). Method validation and determination of heavy metals in cocoa beans and cocoa products by microwave

assisted digestion technique with inductively coupled plasma mass spectrometry. *Food chemistry*, 303, 125392.

- Moosavi, S. M., & Ghassabian, S. (2018). Linearity of calibration curves for analytical methods: A review of criteria for assessment of method reliability. *Calibration and validation of analytical methods-a sampling of current approaches*, 109-127.

#### O - Q

- Odile Hirsch (2004), Manuel Utilisateur Spectromètres Jobin-Yvon ICP, JOBIN YVON S.A.S
- PerkinElmer. "Optima 8x00 ICP-OES Spectrometer – User Manual." Section on Echelle Optical System. [Information Available Online] : <https://www.perkinelmer.com/category/icp-oes-systems>
- Quezel, P., & Santa, S, (1963), Nouvelle flore de l'Algérie et des régions désertiques méridionales (No, 581,965 Q8),

#### R

- Raposo, F., & Ibelli-Bianco, C. (2020). Performance parameters for analytical method validation: Controversies and discrepancies among numerous guidelines. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 129, 115913.
- Ribani, M., Bottoli, C. B. G., Collins, C. H., Jardim, I. C. S. F., & Melo, L. F. C. (2004). Validation in chromatographic and electrophoretic methods. *Química nova*, 27, 771-780.
- Raghavan, S, (2006), Handbook of spices, seasonings, and flavorings , CRC Press,

#### S

- Sharpless, K. E., Lindstrom, R. M., & Gill, L. M. (2007). Evaluating the comparability of standard addition and calibration curve methods for the determination of trace elements in foods. *Journal of AOAC International*, 90(5), 1361–1368.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Nieman, T. A. (1998). Principles of instrumental analysis (5th ed., pp. 796-829). Orlando: Harcourt Brace & Company.
- Seares, A. L. F., de Oliveira Souza, M., Lionel-Mateus, V., & De Almeida, C. M. S. (2021). Optimization of operational ICP OES parameters and application to PM10 monitoring associated to sugarcane burning. *Microchemical Journal*, 163, 105917.

#### T

- Tanner, M., & Günther, D. (2006). In torch laser ablation sampling for inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21(9), 941-947.
- Thompson, M. (2012). *Handbook of inductively coupled plasma spectrometry*. Springer Science & Business Media.
- Todolí, J. L., Mermet, J. M., & Hernandis, V. (2002). Influence of the RF power and the nebulizer gas flow rate on the analytical capabilities of an axially viewed ICP-OES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 17 (11), 1423–1430.
- Todolí, J. L., Gras, L., Hernandis, V., & Mora, J. (2002). Elemental matrix effects in ICP-AES. *Journal of analytical atomic spectrometry*, 17(2), 142-169.
- Williams, A. (2012). EURACHEM/CITAC workshop on recent developments in measurement uncertainty. *Accreditation and Quality Assurance*, 17(2), 111-113.

#### Y - Z



- Yenisoy-Karakaş, S. (2012). Estimation of uncertainties of the method to determine the concentrations of Cd, Cu, Fe, Pb, Sn and Zn in tomato paste samples analysed by high resolution ICP-MS. *Food Chemistry*, 132(3), 1555-1561.
- Zhou, W., Yang, S., & Wang, P. G. (2017). Matrix effects and application of matrix effect factor. *Bioanalysis*, 9(23), 1839-1844.

**CHAPITRE 3 :**  
**ÉVALUATION DES MÉTAUX**  
**LOURDS**  
**ET DES MACRO-MINÉRAUX DANS**  
**LES PLANTES MÉDICINALES**  
**FRÉQUEMMENT UTILISÉES.**

## **1. Introduction**

L'utilisation des plantes dans le domaine médical est l'une des méthodes les plus anciennes adoptées par les êtres humains pour traiter les maladies. Cela a conduit à une large diffusion de l'utilisation des plantes médicinales dans le monde entier, et de nombreuses méthodes de traitement traditionnelles sont devenues célèbres, allant de la médecine chinoise et indienne à la médecine grecque, africaine et arabe (**Hefferon, K., 2012**)

La thérapie par les plantes occupe une place importante dans les pays à revenu faible et moyen, car elle représente souvent le seul moyen thérapeutique pour certaines populations. Dans les pays développés, l'utilisation des plantes médicinales a diminué au début du siècle précédent avec le développement des médicaments synthétiques (**Ngo, L. T., et al., 2013**). Cependant, elle a fait un retour et s'est répandue à la fin du siècle précédent et au début du siècle actuel, en parallèle de l'augmentation de la population et l'émergence d'effets indésirables des médicaments synthétiques, souvent négligés (**Karunamoorthi, K., et al., 2013**). Dans de nombreux cas, l'attention a été attirée sur l'exposition des plantes médicinales à de nouvelles sources de pollution en raison du développement des diverses industries humaines, de la propagation de l'utilisation de pesticides et d'engrais chimiques, de l'irrigation des cultures avec des eaux usées, et de la décharge des déchets urbains dans les zones agricoles, entre autres pratiques. Ces pratiques aboutissent au dépôt de ces polluants dans le sol ou à leur suspension dans l'atmosphère, atteignant ainsi les plantes. Cela a incité les organisations internationales concernées à établir des conditions et des normes appropriées pour la culture des plantes médicinales afin de garantir leur utilisation sécurisée en phytothérapie (**Ahad, B., et al., 2021**).

S'il existe des risques pour la santé liés au traitement par les plantes médicinales, ces risques sont souvent associés à une utilisation chronique de plantes contaminées par des polluants, dont la dangerosité réside dans leur effet cumulatif dans le corps humain. Parmi ces polluants, les métaux lourds sont particulièrement préoccupants (**Opuni, K. F., et al., 2023**).

Il est important de noter que statistiquement, il n'est pas attendu que la charge en métaux lourds provenant uniquement des plantes médicinales contribue de manière significative à l'exposition humaine aux métaux toxiques. Cependant, cette charge s'ajoutera à la charge métallique provenant d'autres sources alimentaires et liquides, mettant en évidence le rôle des plantes médicinales dans l'augmentation de l'apport minéral dans le corps humain (**Mehrandish, R., et al., 2019**).

Dans ce chapitre, nous avons abordé un aspect théorique qui expose les facteurs influençant l'accumulation des métaux dans les plantes, ainsi que les plantes les plus utilisées dans cette recherche. Du côté pratique, nous nous sommes penchés sur l'évaluation des éléments toxiques et bénéfiques des minéraux, ainsi que sur l'évaluation du risque.

### **1.1. Les facteurs influençant l'accumulation des métaux dans les plantes**

Les facteurs influençant l'accumulation des métaux dans les plantes peuvent être divisés en facteurs liés au métal lui-même, aux conditions environnementales et aux caractéristiques des plantes.

#### **1.1.1. Facteurs liés au métal**

Cela inclut la forme chimique du métal et son état d'oxydation. Certains éléments se distinguent par leur facilité d'absorption et de transfert dans les tissus végétaux, tandis que d'autres ne le font pas. Par exemple, le chrome et le plomb sont fortement liés au sol et s'y déposent ou sont liés aux fibres des racines des plantes, ne se déplaçant que faiblement vers les parties supérieures de la plante, telles que les fleurs, les feuilles et les tiges, même si le sol est riche en ces éléments. En revanche, des éléments tels que le zinc et le cadmium peuvent être relativement facile à absorber et se déplacer vers les parties supérieures de la plante (**Sarma, H. ; 2011**). Il convient de noter que des concentrations élevées de certains métaux dans le sol, tels que le nickel et le zinc, peuvent entraîner des modifications morphologiques dans la plante lors de leur absorption, rendant la plante inacceptable pour la consommation humaine. Par exemple, une augmentation de la concentration de nickel dans la plante peut entraîner la nécrose de la plante et le développement de la chlorose (**Rehman, M. U., et al., 2023**). Un tel phénomène peut contribuer à protéger le consommateur de l'exposition à des concentrations élevées de ces métaux.

#### **1.1.2. Les facteurs environnementaux**

Les modifications des conditions environnementales influent sur l'accumulation des métaux dans les plantes. Par exemple, le pH du sol, l'humidité, la présence de micro-organismes dans le sol et le niveau d'autres éléments présents dans le sol, tous ces éléments interviennent dans le transfert des métaux vers la plante (**Chu, Y., et al., 2021**). Par exemple, une augmentation du pH du sol entraîne une fixation plus importante des métaux dans le sol, réduisant ainsi les chances de leur transfert vers la plante, tandis que le niveau d'accumulation de certaines formes minérales dans la plante augmente avec l'augmentation de l'humidité (**Khan, A., et al., 2015**). La présence de certains micro-organismes capables de chélater les métaux dans le sol influence également le transfert des métaux vers la plante. Par exemple, la présence de micro-organismes dans le sol capables d'absorber le cadmium peut réduire la quantité de cadmium transférée du sol à la plante, comme c'est le cas avec le *Staphylococcus Aureus* (**Giller, K. E., et al., 1998**). De plus, l'absorption de certains métaux est influencée par la présence d'autres éléments dans le sol. Par exemple, le transfert du cadmium diminue avec l'augmentation de la quantité de plomb et de cuivre dans le sol en raison de la compétition entre le cadmium et ces éléments dans le processus d'absorption par la plante (**Khan, A., et al., 2015**).

#### **1.1.3. Les facteurs liés aux plantes**

L'accumulation de métaux dans les plantes est liée au type de plante, aux parties de la plante et à l'âge de la plante.

### **1.1.3.1. Type de plante**

Il existe des espèces végétales spécifiques connues pour leur capacité à accumuler des métaux lourds. Parmi ces espèces, on trouve les crucifères, les fabacées, les Scrofulariacées, les Euphorbiacées, les Lamiacées et les brassicacées (**Gupta, N., et al., 2019**).

L'exploitation de cette propriété particulière de ces plantes a été réalisée en utilisant leur capacité à extraire les métaux de l'air, de l'eau et du sol, dans ce qu'on appelle la phytoremédiation. Il s'agit d'un processus utilisant soit des organismes microbiens, soit des plantes comme moyen d'éliminer la pollution de l'environnement (**Antoniadis, V., et al., 2017**).

### **1.1.3.2. Les parties de la plante**

La source de transfert des métaux vers les plantes détermine la partie préférée pour l'accumulation des métaux, que ce soit à partir du sol ou de l'atmosphère.

Lorsque les métaux se déplacent du sol, la plus grande proportion se trouve généralement dans les racines de la plante, suivie des feuilles, puis de la tige. Cela s'explique par le fait que (**Gupta, N., et al., 2019 ; Guerra Sierra, B. E. et al., 2021**) :

- Les racines sont la première partie de la plante à entrer en contact avec les métaux absorbés du sol, étant constamment en contact avec celui-ci. De plus, leur large surface et la présence de racelles favorisent l'absorption des minéraux et des nutriments. L'excès de métaux qui ne se déplace pas vers les parties supérieures de la plante s'accumule dans les racines.
- Les feuilles possèdent des sites de stockage pour les nutriments et les métaux absorbés par les racines de la plante, afin de les utiliser ultérieurement dans le processus métabolique.
- Quant à la tige, elle constitue le canal de passage des métaux vers les autres parties de la plante où ils se déposent, conservant ainsi une quantité moindre de métaux.

Notez que cette séquence d'accumulation de métaux dans les parties de la plante peut varier en fonction du métal lui-même pour une partie spécifique d'une plante donnée, comme nous l'avons mentionné précédemment.

Lorsque l'atmosphère est la source de transfert des métaux, les feuilles sont la partie où la concentration la plus élevée de métaux se produit. Cela dépend de la capacité d'absorption foliaire des métaux et du type de métal (**He, L., et al., 2023**).

### **1.1.3.3. L'âge de la plante**

La proportion de métaux présents dans la plante est influencée par l'âge de la plante. Par exemple, une étude menée par Crombie et ses collègues en 1980 sur une espèce de plantes herbacées a montré que le sommet de la tige contient une quantité de plomb 10 fois supérieure à celle présente dans la base de la tige de la même plante.

Une étude menée à Shahre Rey, en Iran, a analysé la concentration des métaux lourds dans les tissus végétaux de la cressonnière et du basilic doux. Les résultats ont montré que les concentrations racinaires de métaux lourds, tels que le cadmium, le plomb, le nickel, l'arsenic, le chrome, le cobalt, le cuivre, le manganèse et le zinc, étaient significativement plus élevées que les concentrations des parties aériennes dans les deux cultures. Les

concentrations de certains métaux lourds dans les feuilles différaient également entre les plantules et les plantes plus âgées. Les jeunes plantes de cressonnière avaient un potentiel plus élevé d'accumulation de métaux lourds, en particulier à des concentrations plus faibles. Cependant, la concentration en plomb dans les racines ne montrait aucune différence entre les plantes jeunes et matures. L'étude suggère que la période de croissance plus longue des plantes matures peut augmenter le risque d'exposition à l'air pollué et à la poussière contenant des niveaux élevés de métaux lourds (Souri, M.K., et al., 2019).

## **1.2. les plantes médicinales utilisée dans cette étude**

### **1.2.1. *Artemisia herba-al.,ba asso***

L'armoise herbe blanche est une plante steppique qui pousse dans les régions arides ou semi-arides d'Afrique du Nord, du Moyen-Orient et d'Espagne (Mohamed et al., 2010). Cette plante est connue sous plusieurs noms tels que Thym des steppes, Absinthe du désert, et d'autres. En Afrique du Nord (Algérie et autres) et au Moyen-Orient, elle est communément appelée Shih ou Shih khorasani, variant selon les régions. Au Maroc occidental elle est également connue sous le nom de Kaysoum en tamazight (berbère), tandis que mugwort est appelé "Izerg". Le nom anglais Tor, attribué à toutes les armoises, évoque son pouvoir vermifuge bénéfique pour les humains et le bétail (Messai et al., 2011).

La distribution géographique de l'Armoise blanche (Shih) s'étend largement des îles Canaries et du sud-est de l'Espagne jusqu'aux steppes d'Asie centrale (Iran, Turkménistan, Ouzbékistan). Plus de 300 espèces de ce genre se trouvent principalement dans les zones arides et semi-arides d'Europe, d'Amérique, d'Afrique du Nord (Maroc, Tunisie, Algérie) et dans les déserts du Moyen-Orient (Lamari, 2018) (Figure III-1). En Algérie, l'Armoise blanche est présente dans les zones steppiques, couvrant une bande longue de 1200 km de la frontière tunisienne à la frontière marocaine, ainsi que dans les zones présahariennes, avec une couverture estimée entre 10 et 60 % dans certaines régions (Eloukili, 2013).

L'Armoise blanche joue un rôle essentiel dans la lutte contre l'érosion et la désertification, se développant dans les steppes argileuses et les sols tassés. La plante, appartenant à la famille des Astéracées (Asteraceae), présente une description botanique avec des tiges ligneuses et ramifiées, des feuilles petites, blanches et laineuses, et des fleurs regroupées en grappes (Bezzal., 2010).



**Figure (III-1) :** photographie de la plante *Artemisia herba-alba asso* (shih)

*L'Artemisia herba-alba* asso. présente des propriétés chimiques importantes. Le taux de cellulose varie modérément entre 17 et 33 %. La matière sèche (MS) contribue à un pourcentage de protéines brutes compris entre 6 et 11 %. Le taux de bêta-carotène varie entre 1,3 et 7 µg/g selon les saisons. La partie aérienne de la plante révèle des activités antioxydantes importantes, riches en composés tels que les flavonoïdes, les polyphénols et les tanins (**Broniatowski, 1999**).

*L'Artemisia herba-alba* asso se distingue par sa richesse en composés polyphénoliques, considérés comme des antioxydants de premier ordre. Parmi les flavonoïdes principaux isolés de l'Armoise blanche, on trouve l'hispiduline, le cirsimaritin, ainsi que des flavonoïdes glycosidiques tels que la rutinose-3, la quercétine et l'isovitexin (**Mefteh et Edoukds, 2012**).

Les terpénoïdes, polymères composés d'unités en C5 (isobutyl pyrophosphate), et les monoterpénoïdes (en C10) jouent un rôle protecteur pour les plantes. Les monoterpénoïdes spécifiques de l'Armoise blanche incluent la thujone (monoterpène lactone), le 1,8-cinéole et le thymol14. Des monoterpénoïdes tels que l'acide yomogi et l'acide santolene ont également été identifiés. Les séco-terpénoïdes et les séco-terpénoïdes lactones sont des composés naturels importants pour les propriétés médicinales de l'Artemisia. Divers types de séco-terpénoïdes lactones, tels que l'iodizemanolide, le germacranolide, le guaianolide et le xanthanolide, ont été trouvés dans les parties aériennes de *L'Artemisia herba-alba* (**Mefteh et Edoukds, 2012**).

L'huile essentielle extraite de *L'Artemisia herba-alba* présente une diversité notable dans sa composition en fonction des zones de croissance. Les principaux composants signalés comprennent des monoterpénoïdes oxygénés tels que le 1,8-cinéole, la chrysanthénone, le chrysanthénol (et son acétate), l'alpha et bêta-thuyone, ainsi que le camphre (**Feuerstein et al., 1986**). D'autres études ont montré que le camphre, l'alpha/bêta-thuyone, le 1,8-cinéole et les dérivés du chrysanthénol sont les éléments principaux, tandis que d'autres suggèrent la présence de quantités importantes de camphène, de bornéol, d'ether de davanone, et de davanone (**Dahmani-Hamzaoui, N., & Baaliouamer, A. 2010**).

#### **1.2.1.1. Intérêts pour la pharmacopée**

*Artemisia* est une plante utilisée en médecine locale pour traiter les troubles gastriques, pour son activité antihelminthique et ses propriétés vermifuges (**Bezza, L., et al., 2010**). Elle est également utilisée dans les troubles musculo-squelettiques tels que le rhumatisme, l'arthrose et la fatigue physique. *Artemisia herba-alba* est utilisée depuis l'Antiquité comme remède populaire contre diverses maladies (**Dob et Benabdelkader, 2006**). Elle est recommandée dans l'alimentation des ovins comme vermifuge. L'Armoise blanche est efficace contre le diabète, les humanicides, les parasites, les bactéries, les virus, le stress oxydatif, le paludisme, la fièvre, les spasmes et les hémorragies. Les infusions d'Armoise blanche sont consommées comme diurétiques, emménagogues, remèdes stomacaux, antiseptiques intestinaux, toniques, dépuratifs et pour le traitement de la bronchite et de la névralgie (**Houmani, M et al., 2004**).

L'Armoise blanche est reconnue pour ses nombreux bienfaits pour la santé, notamment dans le traitement du diabète, des humanicides, des parasites, des bactéries, des virus, du

paludisme, de la fièvre, des spasmes et des hémorragies. Elle est également utilisée comme diurétique, emménagogue, remède stomacal, antiseptique intestinal, tonique, dépuratif et pour le traitement de la bronchite et de la névralgie (**Seddiak, S. A. et al., 2011**).

### **1.2.2. *Haloxylon Salicornicum***

*Haloxylon Salicornicum*, appelé Saline avec balai en français et Remth en arabe, est un buisson dense et sombre de forme variable (Figure.II-2). Il s'agit d'une espèce de steppe de la famille des Amaranthaceae, caractéristique de l'Atlas saharien oranais. Il est également connu sous plusieurs noms tels que *Haloxylon scoparium* Pomel, *Arthrophytum scoparium* (Pomel) Iljin, *Salsola articulata* Forssk., *Haloxylon articulatum* (Cav.) Bunge (**Boulos, 1999**).

C'est une plante chamaephyte buissonnante ne dépassant pas 80 cm de hauteur et 10 cm de diamètre. Elle porte des feuilles articulées et des fleurs solitaires regroupées à l'extrémité des branches, avec un système racinaire vertical et horizontal qui maintient le sol et le protège contre l'érosion. *H. scoparia* pousse sur des sols limoneux, généralement dans des steppes de sauge dégradées. On le trouve fréquemment sur les regs avec des sols gypseux. Le bétail le broute rarement, le considérant comme une pâture amère et le consommant seulement en cas de nécessité (**Boucherit, 2018**).



**Figure (III-2) :** photographie de la plants *Haloxylon Sal.,icornicum* (Remeth)

### **1.2.3. Le romarin (*Rosmarinus officinal.,is. L.*)**

Le romarin est un arbuste vivace à feuilles persistantes, ressemblant beaucoup à de nombreuses plantes à l'odeur forte, atteignant une hauteur d'environ 50 à 51 cm. Ses feuilles sont linéaires et parfumées, et ses fleurs sont bleues ou violettes, regroupées en grappes courtes (Figure III-3). La partie utilisée de la plante est constituée des feuilles (**Cheriti, A. 2000**).

Parmi les composants chimiques du romarin, on trouve le diosmène et les diures, ainsi que des phénols tels que l'acide caféique et l'acide chlorogénique, présents en proportions moindres (**Andrade, J.M. et al., 2018**). On trouve également des huiles volatiles représentant de un à 25%, principalement composées de monoterpènes, de camphène et de limonène. En ce qui concerne les terpénoïdes, on peut citer le carnosol et l'acide carnosolique. L'analyse GC/MS a indiqué que les monoterpènes étaient la classe dominante de composés à la fois dans les feuilles oxygénées (84,9%) et les hydrocarbures



(12,2%). Parmi eux, le 1,8-cinéole était le composant principal (54,4%), ce qui classe ces HE en tant que chimioforme 1,8-cinéole (**BOUKHOBZA, Z., et al., 2021**).

Le romarin possède des propriétés protectrices du foie, agit comme antispasmodique des voies biliaires héréditaires, est un antioxydant et a un effet diurétique sur l'urine et la bilirubine. Il agit également comme expectorant.

Le romarin est utilisé de la manière suivante : En interne, une décoction des feuilles est préparée pour traiter les troubles digestifs, les congestions nasales et pulmonaires, ainsi que pour soulager les douleurs menstruelles et les problèmes liés à la ménopause.

En application locale sous forme de compresses pour stimuler la circulation sanguine, traiter l'arthrite, désinfecter et soigner les blessures, régénérer les tissus cutanés et traiter l'eczéma (**Sereitia M et al., 1999**).

En ce qui concerne les métaux toxiques, il existe peu d'études à leur sujet, parmi lesquelles on peut citer la recherche menée par Begaa et Messaoudi (2018). Ils ont analysé les niveaux de certains métaux dans la rosemary de la région de djelfa, en Algérie, en utilisant un spectromètre INAA. Les résultats obtenus étaient les suivants : As  $0.71 \pm 0.08$  ( $\mu\text{g/g}$ ); Br  $3.90 \pm 0.46$  ( $\mu\text{g/g}$ ); Ce  $2.34 \pm 0.25$  ( $\mu\text{g/g}$ ); Co  $0.40 \pm 0.05$  ( $\mu\text{g/g}$ ); Cr  $2.39 \pm 0.08$  ( $\mu\text{g/g}$ ); Sb  $0.04 \pm 0.01$  ( $\mu\text{g/g}$ ). La teneur en antimoine et en cobalt est la plus basse, tandis que la teneur en brome s'est avérée la plus élevée. L'étude a permis de constater que les concentrations des éléments toxiques dans la plante étaient largement en deçà des limites permises estimées par la FAO/OMS pour la consommation humaine (**Begaa, S., & Messaoudi, M. 2019**).



**Figure (III-3)** photographie de la plants *Rosmarinus officinalis*, L (Le romarin)

#### **1.2.4. *Ammodaucus leucotrichus***

Nessoufa (en latin : *Ammodaucus leucotrichus*) : Il s'agit d'une plante herbacée annuelle de la famille des Apiacées. Elle atteint une hauteur de 10 à 12 cm. Elle porte des feuilles quelque peu charnues, divisées en lobes minces et verts. Ses tiges sont rayées (cannelées) de lignes fines, et ses fleurs sont rassemblées en inflorescences en forme de tente, ses fruits sont petits, ovales, de forme rectangulaire (Figure III-4). Cette plante se caractérise par une odeur forte et parfumée résultant des huiles essentielles (**Idm'hand, E., et al., 2020**). L'arôme produit par les organes végétatifs, qui caractérisent la plupart des plantes de la famille des Apiacées, et le goût de cette plante est légèrement amer, Ses fruits sont

de grande taille, ovales, mesurant entre 6 et 10 mm, recouverts de longs et denses poils argentés, donnant une apparence plutôt veloutée. Ils sont caractérisés par une odeur forte et attrayante, comme le montre la Figure (II-4).

- Autres noms de plantes :

Nom en arabe : Nessoufa, Umm Dariqa, cumin soufi, soufi.

Nom en français : cumin chevelu.

Nom en anglais : Hairy cumin.

Nom scientifique : *Ammodaucus leucotrichus*.



**Figure (III-4) :** photographie de *Ammodaucus leucotrichus*

#### **1.2.4.1.Lieux de présence :**

La plante *Ammodaucus leucotrichus* pousse naturellement dans une région limitée principalement en Afrique du Nord, en particulier dans les zones désertiques telles que le Sahara et les déserts d'Égypte et du Soudan. La région géographique s'étend des variétés désertiques de l'océan Atlantique à l'Égypte, et sa distribution complète englobe l'Algérie, le Maroc, la Tunisie, la Libye, s'étendant jusqu'à l'Égypte et l'Afrique équatoriale (E. Idm'hand et al., 2020).

La plante *Ammodaucus leucotrichus* est assez répandue dans la région du sud-ouest de l'Algérie, où elle pousse de manière dispersée dans la partie sud de la région (Béchar, Tindouf). On la trouve principalement dans les régions de plaines avec un sol plus stable, rarement rencontrée entre les cailloux et dans les environnements de dunes et les vallées sablonneuses des régions arides où la pluviométrie ne dépasse généralement pas les 100 mm (Louail, Z. et al., 2016).

La plante *Ammodaucus leucotrichus* pousse précocement, et en général, ces plantes apparaissent à la fin de l'hiver, se développant et évoluant pendant une courte période suivie par la production de fleurs.

#### **1.2.4.2.Les utilisations médicinales traditionnelles :**

La plante *Ammodaucus leucotrichus* est largement utilisée en médecine traditionnelle dans les pays d'Afrique du Nord, en particulier dans le sud du désert algérien.

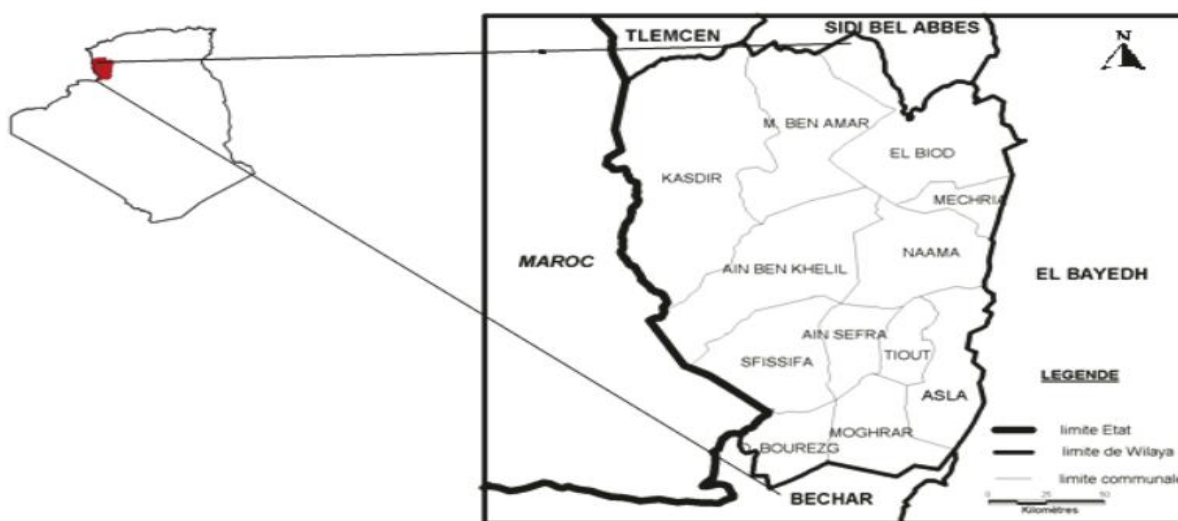
Dans la médecine traditionnelle algérienne, elle est utilisée pour traiter les refroidissements, la fièvre, les maladies de l'estomac, la douleur, les vomissements, et les allergies. De plus, elle est réputée pour ses propriétés régulatrices des menstruations, sa capacité à traiter le retard de croissance et ses effets sur la libido. En Algérie, la plante est utilisée pour traiter les maladies cardiaques (N. Halla, K. et al., 2020). Les graines trempées dans du lait sont utilisées pour traiter les infections respiratoires et les inflammations de la gorge. Les graines sont consommées comme apéritif ou sous forme de boissons pour traiter les inflammations du côlon. Les fruits sont utilisés comme extrait contre la dyspepsie, la perte d'appétit, les allergies, les palpitations, la diarrhée et les coliques. Les feuilles sont utilisées pour aromatiser le thé (El-Haci, I. A. et al., 2014). Les graines de cette plante sont utilisées pour traiter les maladies liées au système digestif et soulager les douleurs de l'estomac et du foie. Les feuilles sont également utilisées pour soulager les douleurs thoraciques. Dans la région de Tassili en Algérie, la plante est principalement utilisée sous forme de poudre ou d'infusion pour traiter les symptômes mentionnés ci-dessus. Dans la même région, un mélange de graines de la plante avec du lait ou de la fumée est utilisé pour stimuler l'appétit ou prévenir les troubles digestifs. Les feuilles sont utilisées pour aromatiser le thé et sous forme de poudre, elles sont considérées comme un aliment épicé populaire dans la région de Djanet (Idm'hand, E. et al., 2020).

## 2. MATERIEL ET METHODE

### 2.2. Description de la région d'étude

#### 2.2.1. Wilaya de Naâma

La wilaya de Naâma ( $33^{\circ} 15' 44''$  nord,  $0^{\circ} 18' 52''$  ouest) est située au sud-ouest de l'Algérie, elle est élevée à 1 172 mètres par rapport au niveau de la mer, elle est limitée par la wilaya de Tlemcen, Sidi Bel Abbès au nord, Saïda au nord-est, El-Bayad au est, Adrar au sud et enfin le Maroc à l'ouest.



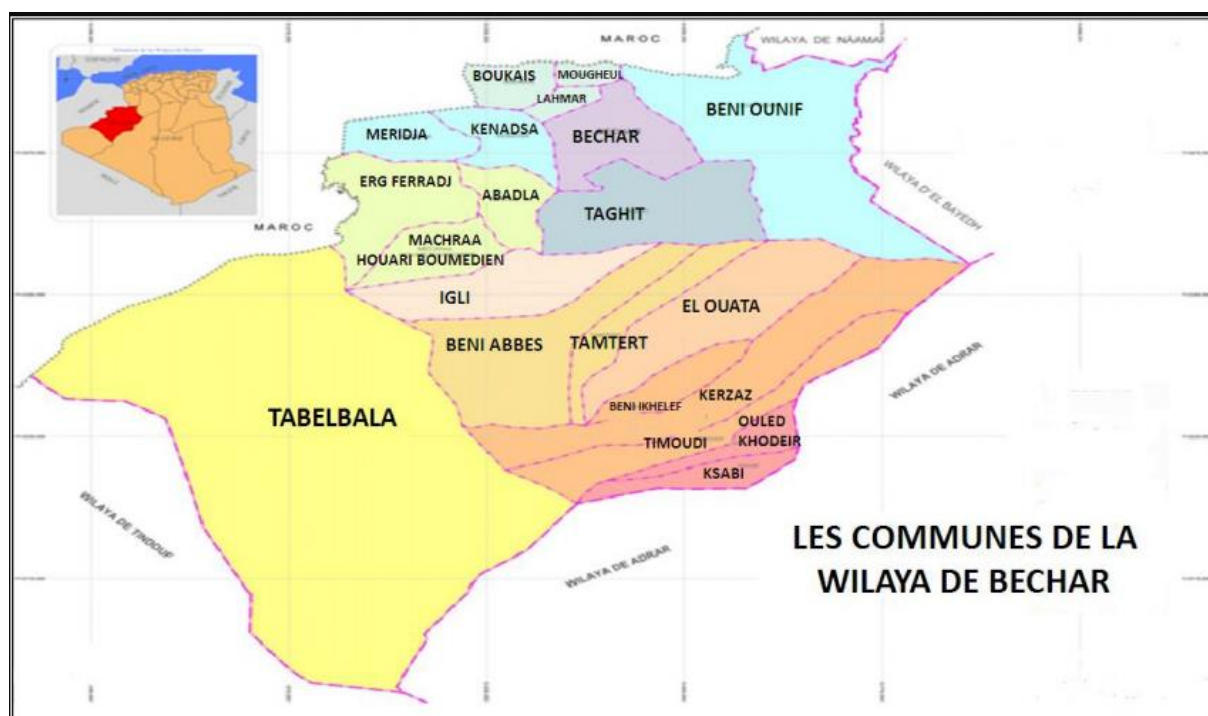
**Figure (III-5) :** Localisation géographique de la zone d'étude (Wilaya de Naâma)

### 2.2.2. Wilaya de Bechar

La wilaya de Béchar est située dans la région saharienne de l'Algérie, à l'extrémité sud-ouest du pays. Elle est limitée à l'est par la wilaya d'Adrar, à l'ouest par le Royaume du Maroc, au nord par les wilayas de Naâma et d'El Bayadh, et au sud par les wilayas de Tindouf et d'Adrar. La wilaya a une population d'environ 273 208 habitants et une superficie de 162 200 km<sup>2</sup> (Ministère de l'Intérieur, des Collectivités Locales et de l'Aménagement du Territoire).

La wilaya est caractérisée par un climat aride et rigoureux, avec de fortes chaleurs en été et des tempêtes de sable fréquentes. Béchar est également une ville importante pour les communications, La wilaya est également riche en ressources minérales, Les activités économiques de la wilaya comprennent également l'agriculture, l'élevage et l'artisanat.

La médecine traditionnelle, elle est encore très répandue dans la région de Béchar, et elle est pratiquée par des guérisseurs traditionnels qui utilisent des herbes et des remèdes naturels pour soigner les maladies. La médecine traditionnelle est souvent utilisée en conjonction avec la médecine moderne pour traiter les maladies courantes, telles que les maladies respiratoires, les douleurs articulaires et les maladies de la peau (Sekkoum, K. et al., 2011 ; Bourmita, Y., et al., 2013)



**Figure (III-6) :** Situation géographique de la région d'étude (Wilaya de Bechar)

## **2.3. Matériels, réactifs utilisés**

### **2.3.1. Les réactifs**

Les réactifs qui ont été utilisés dans l'analyse étaient tous de qualité analytique. 65% HNO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) et 35% Peroxyde d'hydrogène (Sigma-Aldrich) ont été utilisés pour la digestion des échantillons des plants et des épices étudiés. Une solution standard de stock multiéléments ICP de concentration 1000 mg/L dans 5% HNO<sub>3</sub> des 23 éléments Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Cd et Pb (JYICP-MIX 23) à partir de laquelle 10 mg/L de standard intermédiaire ont été utilisés pour préparer les étalons de calibration de chaque métal. De l'eau de double distillation (chimiquement pure : 0.4 µs/cm et moins) a été utilisée pour la préparation des échantillons, la dilution et l'élévation des appareils avant l'analyse.

### **2.3.2. Instrumentation**

Les concentrations de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb et Zn dans tous les échantillons et solutions blancs ont été mesurées à l'aide d'un spectromètre séquentiel à plasma couplé de manière inductive (HORIBA Ultima2, France), Nous en avons parlé en détail dans le deuxième chapitre. Les paramètres opérationnels de la spectroscopie ICP-OES ont été définis dans le tableau (III-1).

**Tableau (III-1) :** Paramètres de l'ICP-OES

<b>Paramètre</b>	<b>Les val.,eurs</b>
<b>la fréquence</b>	40.68 MHz
<b>la puissance radiofréquence (RF)</b>	1200 W
<b>le débit de plasma</b>	12 L /mn
<b>débit de nébuliseur</b>	0,5 mL /mn.
<b>débit auxiliaire</b>	0,0 L/ min
<b>Les taux d'absorption des échantillons étaient</b>	de 0,8 L/ min
<b>La torche</b>	La vue radial.,
<b>les longueurs d'onde</b>	Cd 228,802 nm, Co 238,892 nm, Cr 205,552 nm, Cu 324,754 nm, Fe 259,940 nm, Mn 257,610 nm, Ni 231,604 nm, Pb 220,353 nm, Zn 206,191 nm

Le calcium, Si, Cl, Br, S et P ont été déterminés à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie par fluorescence des rayons X (PANalytical., Epsilon 3 XL). Quant au XRF, le tube à rayons X est un tube en céramique haute performance de 50 kV, 3 mA, et le détecteur est un détecteur à dérive de silicium SDDUltra. Le traitement des données est effectué par le logiciel Epsilon 3.

## **2.4. Collecte d'échantillons**

### **2.4.1. Les choix des plantes médicinales**

En plus des questionnaires réalisés par le laboratoire, deux types de questionnaires ont été menés : le premier s'adressait aux herboristes, spécifié pour les plantes médicinales, et le second aux consommateurs, utilisé dans le chapitre 4, spécifié pour les épices.

En ce qui concerne le questionnaire adressé aux herboristes (el-achab). Des recherches ethnobotanique ont été menées dans la région du sud-ouest d'Algérie, dans chacune des villes de willaya de Bechar et willaya de Naâma, touchant 35 magasins d'herboristerie (épicerie fine) dans le but de connaître les plantes locales courantes et les plus utilisables par la population, et de recueillir un maximum d'informations que possible sur la durée de conservation et la méthode de conservation. Cette enquête est un formulaire contenant des questions sur les informateurs herboristes. Ces informations ont été obtenues grâce à des entretiens directs.

Les résultats de distribution des informations selon leurs taux d'utilisation élevés

- *Artemisia herba-alba asso* : le pourcentage du questionnaire était de 13,08%, et cette plante a été étudiée par les membres du laboratoire POSL (UTMB, Algérie).

- *Haloxylon Salicornicum* : le pourcentage du questionnaire était également de 13,08%. De plus, cette plante a fait l'objet d'études par les membres du laboratoire POSL (UTMB, Algérie).

- *Rosmarinus officinalis. L* : le pourcentage du questionnaire était de 11,2%.

- *Ammodaucus leucotrichus* : le pourcentage du questionnaire a été estimé à 0,28%.

- *Limoniastrum feei (Girard) Batt* : le pourcentage du questionnaire a été estimé à 5,6%.

- *Juniperus phoenicea L* : le pourcentage du questionnaire était de 14,01%.

En plus de ce questionnaire, certaines plantes d'une importance particulière pour certaines régions, en accord avec leur importance dans le patrimoine ethnique du désert al.,gérien et qui a étudiées par les chercheurs du laboratoire de la phytochimie et la synthèse organique POSL (UTMB, Algérie) [21-28]. En plus des plantes ont été identifiées par le professeur A. Maarouf du Département de Biologie, Centre Universitaire Naâma - Algérie, ont été ajoutées, telles que *Warionia saharae*, *Capparis spinosa L* et *Artemisia campestris*.

Tableau (III-2) : Description générale des plantes médicinales utilisées dans l'étude.

Nom botanique (N° coupon)	Famille	Nom vernaculaire	Partie utilisée	Utilisation
<i>Ammodaucus leucotrichus</i> (CA07/07)	Apiaceae	Nessoufa	Fruit	Traitement du diabète, du rhume, de la fièvre, des vomissements, des troubles digestifs et des allergies.
<i>Artemisia campestris</i> (CA 07/03)	Asteraceae	Azir R'mel, Azir El'ébel	Feuilles, tige	Asthme, troubles digestifs.
<i>Artemisia herba-alba asso</i> (CA99/28)	Asteraceae	Chih	Feuilles, tige	Traitement digestif et rénal, cardioprotecteur, antiallergique, hypotenseur, neuroprotecteur, antioxydant, anti-inflammatoire.
<i>Capparis spinosa L</i> (CA99/04)	Capparidaceae	Kabar Sid EL Cheikh	Feuilles, tige	Traitement des infections dentaires, apéritif tonique et anti-rhumatismal.
<i>Juniperus phoenicea L</i> (CA99/08)	Cupressaceae	Arar	Feuilles et fruits	Traitement de la diarrhée, du diabète et du rhumatisme ; hypoglycémiant, traitement des maladies broncho-pulmonaires et diurétique.
<i>Haloxylon Salicornicum</i> (CA99/20)	Chenopodiaceae	El-rimth	Feuilles, tige	Utilisé pour le rhume, les piqûres d'insectes et la guérison des ulcères internes.
<i>Limoniastrum feei (Girard) Batt</i> (CA99/14)	Plumbaginaceae	Mleffet khadim	Feuilles, tige, racines	Traitement des infections gastriques et pulmonaires.
<i>Rosmarinus officinalis L.</i> (CA99/11)	Lamiaceae	Lazir	Feuilles, tige	Propriétés antibactériennes, antidiabétiques, anticancéreuses, anti-inflammatoires et antinociceptives.
<i>Warionia saharae</i> (CA02/07)	Asteraceae	Efessas, Kabar Lemaiz	Feuilles, tige	Anti-inflammatoire, traitement de l'ictère (jaunisse).

#### 2.4.2. La collectés et préparations des échantillons

Neuf plantes médicinales ont été utilisées dans cette étude. Les échantillons de plantes médicinales ont été collectés dans des endroits différents sur le plan environnemental dans les montagnes et les plaines des régions du sud-ouest de l'Algérie en avril et mai 2016. Cinq échantillons ont été prélevés pour chaque espèce de plantes. La poussière et la saleté ont été

éliminées avec de l'eau, puis les échantillons ont été séchés à l'abri du soleil et du vent. Les matériaux séchés ont ensuite été broyés dans un broyeur électrique et placés dans des sacs en polyéthylène pour être stockés. Les mêmes quantités d'échantillons ont été prélevées sur chaque type et bien mélangées.

## **2.5. Procédure**

### **2.5.1. Dispositif de nettoyage**

Les équipements tels que la verrerie, les récipients en plastique ont été lavés à l'eau du robinet avec un détergent, puis rincés à l'eau distillée. Les équipements ont ensuite été trempés dans de l'acide nitrique à 10% (v/v) pendant 24 heures, puis rincés deux fois à l'eau distillée. Les verreries ont ensuite été séchées dans un four à air chaud et conservé à l'abri de la poussière jusqu'au début de l'analyse.

### **2.5.2. Préparation des échantillons**

#### **2.5.2.1. Pour la mesure par l'ICP-OES**

Avant la quantification des concentrations des éléments traces, les échantillons de plantes médicinales sont préparés par minéralisation par voie humide. Ce procédé a déjà été expliqué dans le chapitre 2, et toutes les conditions de préparation des échantillons ont été conservées dans le même chapitre.

#### **2.5.2.2. Pour la mesure par XRF**

Après la collecte et le broyage, les échantillons de plantes médicinales ont été transformés en poudre en vue de l'analyse par XRF. Les poudres d'échantillons ont été placées dans des boîtes en plastique stériles, puis irradiées au Centre de recherche nucléaire d'Alger (CRNA) avec une source de Cobalt ( $\text{Co}^{60}$ ) à une dose de 25 kGy pour prévenir toute fermentation et les conserver. Le standard de lichen IAEA 336 a été obtenu auprès du Centre de recherche d'Ain Oussara, avec une quantité de 0,8542 g. Les neuf échantillons ont été pesés à la même quantité de 0,8542 g que le standard.

Les échantillons traités et le standard IAEA-336 lichen ont suivi le même traitement, puis ont été placés dans des capsules en plastique sur un support en mylar d'une épaisseur de 4  $\mu\text{m}$ . L'analyse des concentrations a été effectuée par la méthode des paramètres fondamentaux après la calibration du dispositif à l'aide du logiciel Epsilon 3XL [(Epsilon 3) XL software, version 1.3.A.(8.24) produit par PANalytical B.V., Pays-Bas, 2014. (numéro de licence : 583558513064337558)], conçu pour l'analyse quantitative directe.

Les concentrations des éléments ont été déterminées en utilisant la procédure Omnian avec plusieurs filtres (Ti, Al-50, Al-200 et Ag, Cu-300) pour trois exemplaires d'échantillons de lichen. Les analyses ont été réalisées dans un environnement d'air.

## **2.6. Contrôle de qualité et analyse statistique.**

La même méthodologie a été employée à la fois pour les études à blanc et pour les essais d'échantillons de plantes médicinales. Tous les échantillons et les étalons ont subi des tests en



triplicata, les résultats étant présentés sous forme de moyenne d'erreur standard. Les expériences à blanc ont suivi les mêmes étapes procédurales que les tests d'échantillons. L'analyse statistique a été réalisée à l'aide du logiciel XLSTAT (version 2014.5.03, Addinsoft, Paris, France) et du logiciel Origin Pro.

### **2.6.1. Protocoles d'assurance qualité et de contrôle qualité (AQ/CQ) appliqués à la technique XRF**

Pour la phase d'analyse et le rapport AQ/QC de la technique XRF, le lichen épiphyte AIEA-336 a été employé comme standard de référence dans la matrice biologique. L'objectif était d'évaluer la qualité des résultats obtenus, en effectuant une évaluation statistique pour déterminer la performance des analyses et la signification des résultats.

Divers paramètres statistiques tels que les Z-scores et les U-scores jouent un rôle central dans la détermination de l'évaluation globale des résultats de laboratoire, classés comme "Acceptable," "Questionable," ou "Not acceptable" lors de l'utilisation de techniques XRF. Typiquement, les valeurs de Z et U sont calculées à l'aide de l'équation fournie (No, A. M. C. T. B., & Analytical Methods Committee, 2016) :

$$Z = \frac{|X_{Lab} - X_{Ref}|}{U_{Lab} + U_{Ref}} \quad (\text{III-1})$$

$$U_{score} = \frac{|X_{Lab} - X_{Ref}|}{\sqrt{U_{Lab}^2 + U_{Ref}^2}} \quad (\text{III-2})$$

Ici,  $X_{Ref}$ ,  $X_{Lab}$ ,  $U_{Ref}$  et  $U_{Lab}$  représentent respectivement les valeurs attribuées, les résultats de laboratoire, l'incertitude standard et l'écart-type.

Le biais (RB) sert de métrique mesurant l'inexactitude systématique totale, pouvant englober plusieurs composants.

$$RB(\%) = \frac{|X_{Lab} - X_{Ref}|}{X_{Ref}} \times 100 \quad (\text{III-3})$$

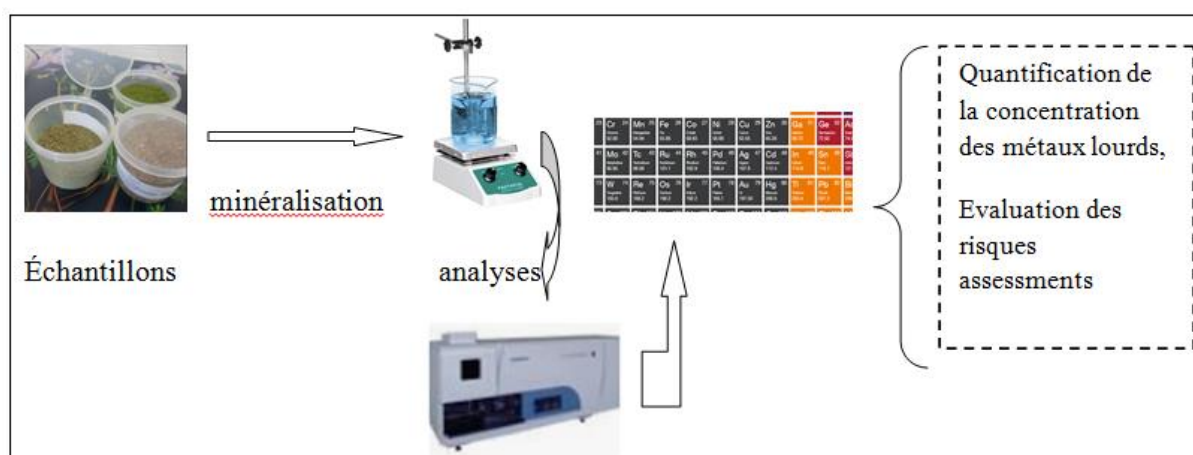
L'évaluation finale se conforme à des critères spécifiques : ( $|Z| \leq 2$ ): Acceptable ; ( $2 < |Z| < 3$ ): Questionable ; ( $|Z| > 3$ ): Non acceptable.

La comparaison de nos données mesurées avec la valeur certifiée des matériaux de référence certifiés (lichen épiphyte, IAEA-336) est présentée dans le Tableau 3. En comparaison avec la valeur recommandée, les éléments analysés ont été jugés satisfaisants.. Les pourcentages de biais relatif (%), les scores Z et les scores U présentent des résultats satisfaisants. Une évaluation statistique a été réalisée, où le RB, le score Z et le score U sont acceptés ou rejetés en fonction des critères préétablis. Cette analyse démontre l'excellente qualité des résultats obtenus dans l'étude.

**Tableau (III-3) :** Les valeurs mesurées sont comparées aux valeurs certifiées dans les matériaux de référence certifiés (lichen épiphyte IAEA-336). Les valeurs indiquent la moyenne  $\pm$  l'écart-type. (n): nombre de tests d'analyse.

Élément	Valeur mesurée $\pm$ SD (n)	Valeur certifiée $\pm$ SD (n)	RB (%)	Z-score	U-score
P	516.48 $\pm$ 27.95 (12)	610 $\pm$ 159.27 (12)	15.33	0.59	0.58
Cl	2026.85 $\pm$ 11.89 (14)	1900 $\pm$ 377.41 (13)	6.68	0.34	0.34
Ca	2802.54 $\pm$ 13.21 (12)	2750 $\pm$ 26.8 (29) <sup>a</sup>	0.019	1.96	1.75
Br	11.89 $\pm$ 0.21 (14)	12.9 $\pm$ 1.74 (18)	7.82	0.58	0.57

<sup>a</sup> (Georgieva SK et al., 2021)



**Figure (III-7):** graphique récapitulatif (*abstract graphic*)

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. La concentration des éléments majeurs dans les échantillons de plantes médicinales

Un total de six éléments (Br, Ca, Cl, P, S et Si) ont été déterminés dans des échantillons de plantes médicinales en poudre en utilisant la fluorescence des rayons X (XRF). Le tableau 4 présente les concentrations moyennes d'éléments macro et traces dans chaque échantillon de plante, ainsi que la déviation standard moyenne de trois analyses d'échantillons de répliques. Les concentrations d'éléments essentiels dans les échantillons de plantes médicinales ont montré des variations importantes.

La plupart des plantes médicinales sont collectées dans la nature. Un certain nombre d'éléments minéraux importants pour la nutrition s'accumulent dans ces plantes. Les éléments les plus abondants dans les échantillons sont clairement Ca, Cl, P et Si, avec des valeurs médianes de 4,4  $\mu\text{g/g}$ , 34,8  $\text{mg/g}$ , 29,8  $\text{mg/g}$  et 2,3  $\mu\text{g/g}$ , respectivement, comme prévu. La concentration de Plait de 28,92 à 30,49  $\text{mg/g}$ . P était présent en forte concentration dans *Warionia saharae*. Une faible concentration de P est trouvée dans *Juniperus phoenicea L.* Un manque peut entraîner des troubles liés aux os, et un excès de P peut induire une maladie cardiaque. Le soufre (S) varie en teneur de 4,15  $\text{mg/g}$  à 11,94

mg/g. *Artemisia herba-al.,ba Asso.* et *Capparis spinosa L.* ont des concentrations faibles de S de 4,15 mg/g, tandis que *Hal.,oxylon sal.,icornicum* a une teneur élevée en S de 11,94 mg/g.

**Tableau (III-4) :** Concentrations moyennes des macro-éléments dans chaque échantillon de plante médicinale en mg/g de poids sec.

nom botanique	Ca	P	Cl	S	Si	Br (µg/g )
<i>Ammodaucus leucotrichus</i>	4,46 ± 0,021	29,72 ± 0,024	21,98 ± 0,051	4,23 ± 0,017	2,33 ± 0,013	1,15 ± 0,08
<i>Artemisia campestris</i>	4,48 ± 0,018	30,05 ± 0,29	23,25 ± 0,042	4,28 ± 0,023	2,31 ± 0,013	0,49 ± 0,03
<i>Artemisia herba-alba asso</i>	4,42 ± 0,024	30,38 ± 1,21	23,11 ± 0,14	4,15 ± 0,047	2,35 ± 0,065	0,04 ± 0,001
<i>Capparis spinosa L</i>	4,35 ± 0,019	29,48 ± 1,53	24,25 ± 0,11	4,15 ± 0,018	2,09 ± 0,009	ND
<i>Haloxylon Salicornicum</i>	4,41 ± 0,054	29,98 ± 0,78	117,90 ± 9,7	11,94 ± 0,169	1,99 ± 0,095	5,44 ± 1,24
<i>Juniperus phoenicea L</i>	4,43 ± 0,021	30,49 ± 2,12	24,87 ± 0,187	4,38 ± 0,145	2,32 ± 0,015	0,11 ± 0,03
<i>Limoniastrum feei (Girard) Batt</i>	4,23 ± 0,41	29,13 ± 12,1	22,13 ± 1,42	4,17 ± 0,062	2,32 ± 0,078	ND
<i>Rosmarinus officinalis. L</i>	4,324 ± 0,027	30,12 ± 0,92	23,89 ± 0,062	4,18 ± 0,023	2,31 ± 0,012	0,49 ± 0,64
<i>Warionia saharae</i>	4,70 ± 0,054	28,92 ± 1,72	31,82 ± 0,148	4,60 ± 0,127	2,19 ± 0,032	0,76 ± 0,003

ND : non détecté, moyenne (± écart-type), chaque échantillon a été analysé pour chaque élément en triplicata.

Le soufre aide à protéger les cellules du corps des dangers extérieurs tels que la radiation et la pollution élevées (**Kaur, R., et al., 2012**). Le soufre est un nutriment crucial qui est acquis à partir d'acides aminés utilisés, mais il n'y a pas de dose journalière recommandée, bien que relativement importantes quantités en soient nécessaires. Si vous ne recevez pas suffisamment de S, vous pourriez développer une multitude de problèmes de santé, y compris des douleurs articulaires. Tous les échantillons de plantes avaient la plus grande quantité de Cl, tandis que *Haloxylon salicornicum* avait le plus fort contenu de chlore (117,90 mg/g).

L'apport journalier recommandé (AJR) pour Cl est de 3,6 g. Le chlore aide à la digestion et à l'absorption appropriée d'autres nutriments essentiels pour l'homme. D'un autre côté, des taux élevés de chlorure peuvent causer une rétention d'eau. Selon Bernaier, Br est un élément non essentiel. C'est clairement mauvais pour la santé humaine et cause beaucoup trop de problèmes avec le système cérébral et le matériel génétique. Le contenu le plus élevé de Br dans les échantillons de plantes médicinales a été identifié dans *Haloxylon Salicornicum* (5,44 ppm), et la concentration la plus faible a été rapportée dans *Juniperus phoenicea L.* (0,11 ppm). Le calcium est un minéral crucial pour le bon

fonctionnement du corps et est crucial pour l'électrophysiologie des tissus cardiaques (Rajurkar, N. S., et al., 1997). L'échantillon de *Warionia saharae* a la plus haute concentration en Ca (4,70 mg/g), tandis que l'échantillon de *Limoniastrum feei* (Girard) Batt a la plus faible concentration (4,23 mg/g).

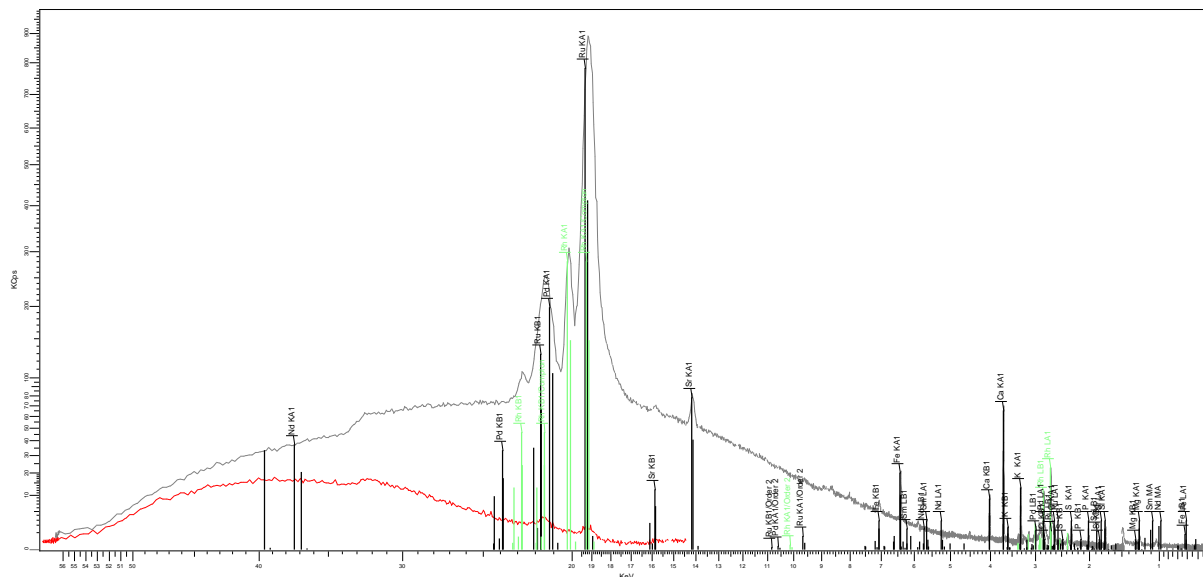


Figure (III-8) : Spectre de fluorescence des rayons X (XRF) de l'échantillon de *Warionia saharae*

### 3.2.La Concentration des métaux lourds dans les échantillons de plantes

Les métaux lourds ont été évalués dans les espèces de plantes médicinales les plus souvent utilisées pour déterminer leur qualité et leur sécurité. Le tableau (III-5) montre les concentrations de métaux dangereux dans les espèces de plantes médicinales du sud-ouest de l'Algérie. Il a été déterminé que l'ordre décroissant des niveaux d'éléments dans les herbes médicinales était le suivant : Fe > Zn > Mn > Cu > Cr > Ni > Pb > Cd > Co. Des résultats similaires ont été obtenus pour les mêmes éléments dans des échantillons de plantes médicinales souvent consommées dans la région bulgare de Varna. L'ordre décroissant des niveaux de métaux dans les herbes était le suivant : Fe > Mn > Zn ≈ Cu > Pb > Ni > Cr > Cd (Georgieva SK et al., 2021). *Haloxylon Salicornicum* contenait les concentrations moyennes suivantes : Pb ( $1,84 \pm 0,06 \mu\text{g/g}$ ), Cd ( $1,24 \pm 0,0007 \mu\text{g/g}$ ), Ni ( $12,46 \pm 0,07 \mu\text{g/g}$ ), Cr ( $1,51 \pm 0,001 \mu\text{g/g}$ ), Mn ( $33,03 \pm 0,63 \mu\text{g/g}$ ) et Co ( $1,48 \pm 0,02 \mu\text{g/g}$ ). La concentration de Ni variait de  $1,50 \pm 0,001 \mu\text{g/g}$  à  $53,64 \pm 0,53 \mu\text{g/g}$  dans toutes les espèces de plantes.

Le fer, le zinc, le cuivre et le manganèse sont des éléments traces nécessaires qui se trouvent dans presque tous les organismes vivants. Certains enzymes et protéines contiennent ces métaux traces. La concentration en fer est maximale dans *Rosmarinus officinalis*. L (668,55 ppm) et la concentration minimale en fer est trouvée dans *Limoniastrum feei* (Girard) Batt (94,2 ppm). Les Apports Journaliers Recommandés (AJR) en Fe sont de 8 mg/jour pour les hommes et de 18 mg/jour pour les femmes (Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes,

**Subcommittee on Interpretation, & Uses of Dietary Reference Intakes 2001**). Une quantité excessive de Fe peut entraîner une hypertension, une augmentation rapide de la fréquence cardiaque, une coagulation des vaisseaux sanguins et une somnolence. La carence en fer est particulièrement dangereuse en raison des besoins physiologiques et de l'affaiblissement du système immunitaire (**Hassan, T. H., et al., (2016)**).

La concentration élevée de Zn a été trouvée dans *Ammodaucus leucotrichus* (310,8 ppm) alors que la concentration basse est trouvée dans *Capparis spinosa L.* (1,21 ppm). Le zinc est un élément trace crucial pour la formation, la différenciation et la croissance saines des cellules. Il participe à la division et à l'activation des cellules, à la transcription de l'ARN et à la synthèse de l'ADN. Il est une partie essentielle de plusieurs protéines et enzymes en zinc, telles que les facteurs de transcription en zinc cruciaux. De nombreux types de maladies du foie sont associés à une carence en zinc (**Mohammad MK et al., 2012**). Le cuivre est un élément trace nécessaire au bon fonctionnement de nombreux enzymes biologiques. En tant que cofacteur catalytique dans la chimie rédox des enzymes, la respiration mitochondriale, l'absorption de fer et la réduction des radicaux libres, les ions de cuivre peuvent adopter des états rédox distincts, notamment Cu (II) oxydé ou réduit (I). Cette propriété fait du cuivre un acteur important de la physiologie cellulaire. Un équilibre soigneux entre l'apport et l'écoulement d'ions de cuivre régit la quantité de cuivre présente dans les cellules. Les ions de cuivre libres, s'ils sont présents en excès, peuvent endommager les composants cellulaires (**Tapiero H et al., 2003**). L'OMS recommande une limite de cuivre pour les plantes de 10 µg/g (FSA, 2013). L'échantillon de *Warionia saharae* a la plus haute concentration en cuivre (9,28 ppm), tandis que les autres échantillons de plantes avaient des concentrations en dessous du niveau autorisé. Le corps ne contient que des quantités minimales de Mn. Le Mn aide à la formation des os, des tissus conjonctifs, des composants de coagulation sanguine et des hormones sexuelles dans le corps. Pour les hommes adultes, l'apport journalier recommandé en Mn est de 2,3 mg/jour et pour les femmes adultes, de 1,8 mg/jour. Bien que le Mn soit essentielle à la survie humaine, une absorption excessive peut avoir des effets négatifs sur la santé. Il a été établi que des troubles neurologiques ressemblant à la maladie de Parkinson sont liés à des concentrations aberrantes de Mn dans le cerveau. Cependant, il a été découvert qu'une carence en Mn peut entraîner une hypercholestérolémie, une réduction de la tolérance au glucose, une dermatite, des changements de couleur de cheveux, des anomalies squelettiques, une infertilité, une surdité et une synthèse défectueuse de vitamines (**Soetan, K. O., et al., 2010**). La concentration en Mn est faible dans *Rosmarinus officinalis L.* (22,45 ppm) et la concentration élevée se trouve dans *Capparis spinosa L* (70,77 ppm) (tableau III-5).

D'autres éléments tels que le Cd, le Co, le Ni et le Pb peuvent être détectés dans les plantes en raison de l'accumulation de l'environnement extérieur, mais ne sont pas utilisés dans le processus métabolique de la plante (**Lasisi A.A et al., 2006**). Comme les métaux lourds ont des propriétés cancérigènes, toxiques et mutagènes, le traitement avec des plantes médicinales contenant des concentrations élevées de métaux lourds pose des risques pour la santé des utilisateurs. La contamination peut se produire lors de la

production de plantes médicinales en association avec l'industrie minière, ou elle peut résulter de la contamination du sol, de l'eau ou de l'air (Sevik H et al., 2019). Le cadmium peut causer des dommages graves aux tissus. Selon l'OMS, la quantité journalière de cadmium ne devrait pas dépasser 0,3 µg/g . Le cadmium s'accumule également dans le placenta et empêche le transfert de cuivre et de zinc au fœtus (Järup L. , 2003). Un autre risque pour l'environnement est le plomb. L'OMS recommande que la consommation quotidienne de plomb ne dépasse pas 10 µg/g . Les troubles associés à des concentrations élevées de plomb sont l'épilepsie, l'encéphalopathie néonatale mortelle et la paralysie congénitale, la déficience des reins, des articulations et du système cardiovasculaire, ainsi que des dommages aigus et chroniques au système nerveux central et latéral. De plus, la prolifération de cellules grises du cerveau chez les enfants due à l'intoxication au plomb, ce qui entraîne un faible niveau d'intelligence, des troubles mentaux, une surdité sensorielle et un développement retardé (Antoniadis V et al., 2017). Partie du mécanisme responsable de ses effets néfastes est l'interaction du plomb avec le calcium et il a le potentiel de perturber les processus cellulaires. Les résultats de cette étude montrent que l'examen des plantes médicinales n'a pas révélé de quantités excessives de plomb, cadmium, cobalt et chrome. Les quantités moyennes de ces éléments étaient inférieures aux limites autorisées. En conséquence, elles ne représentent pas un risque pour la santé des consommateurs. Bien que le nickel soit un métal courant dans l'environnement, son utilité en tant qu'élément trace pour les humains et les animaux n'a pas encore été reconnue. Le contact avec le nickel peut avoir plusieurs impacts négatifs sur la santé des personnes, y compris des allergies, des problèmes de reins et de cœur, une fibrose pulmonaire, ainsi que le cancer du poumon et du nez. Bien que les mécanismes moléculaires de la toxicité induite par le nickel ne soient pas entièrement compris, il est théorisé que la toxicité de ce métal entraîne une dysfonction mitochondriale et un stress oxydatif. Récemment, les chercheurs qui ont tenté d'évaluer la propension du nickel à générer un cancer ont découvert que les modifications épigénétiques causées par l'exposition au nickel peuvent perturber le génome (Genchi G et al., 2020). Nous avons observé que les plantes *Capparis spinosa* et *Warionia saharae* ont des concentrations excessives de nickel respectivement  $53,64 \pm 0,53$  µg/g et  $22,71 \pm 0,074$  µg/g. Les différences de structure botanique ainsi que la composition minérale du sol dans lequel les plantes ont poussé sont principalement responsables de la variation des concentrations des éléments des plantes étudiées. La capacité de la plante à absorber un élément de manière préférentielle par rapport à un autre est un autre facteur qui contribue à la variance de la composition en éléments (Rajurkar N et al., 1997).

**Tableau (III-5) :** Concentration moyenne (n = 3,  $x \pm SD \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ) du métal dans les échantillons de plantes.

Nom botanique	Pb	Cd	Ni	Cr	Mn	Co	Fe	Zn	Cu
<i>Ammodaucus leucotrichus</i>	2,03 ± 0,04	1,23 ± 0,004	3,69 ± 0,08	59,05 ± 0,18	25,45 ± 0,17	1,12 ± 0,01	274,55± 4,94	310,8± 5,28	3,75± 0,01
<i>Artemisia campestris</i>	1,90 ± 0,011	1,21 ± 0,001	1,59 ± 0,02	2,15 ± 0,013	25,09± 0,84	1,125± 0,005	313,65±9,17	47,16± 1,47	4,39± 0,04
<i>Artemisia herba- alba asso</i>	2,03 ± 0,045	1,22 ± 0,002	2,39± 0,02	2,75± 0,02	32,68± 0,48	1,13± 0,01	566,20± 9,64	79,14±1,01	4,41± 0,03
<i>Capparis spinosa L</i>	2.1 ± 0.02	1,32 ± 0,004	53,64± 0,53	1,51± 0,0011	70,77± 0,75	64,35± 0,68	457,12± 2,87	1,21± 0,01	9,23± 0,03
<i>Haloxylon Salicornicum</i>	1,84 ± 0,06	1,24± 0,070	12,46± 0,07	1,51± 0,001	33,03± 0,63	1,48± 0,02	212,26 ± 2,33	95,38± 1,07	1,83± 0,0006
<i>Juniperus phoenicea L</i>	1,89 ± 0,02	1,22 ± 0,003	1,50 ± 0,001	33,61 ± 0,55	16,34 ± 0,12	ND	268,67 ± 3,35	78,19 ± 1,30	2,59± 0,03
<i>Limoniastrum feei (Girard) Batt</i>	1,18 ± 0,041	1,34 ± 0,021	2,51± 0,02	6,12± 0,02	30,00± 0,13	1,17± 0,002	94,26 ± 0,56	55,42 ± 0,49	1,81± 0,02
<i>Rosmarinus officinalis, L</i>	2,22± 0,04	1,22± 0,003	1,71± 0,02	2,34± 0,01	22,45± 0,36	ND	668,55 ± 1,87	76,08 ± 1,32	4,65 ± 0,01
<i>Warionia saharae</i>	2,55 ± 0,023	1,22 ±0,0009	22,7 ± 0,074	10,39 ± 0,10	24,56 ± 0,28	1,54 ± 0,01	527,65 ± 0,23	103,38 ± 1,31	9,28± 0,05

### 3.3. Interprétation selon l'élément :

L'interprétation des résultats en fonction de chaque élément sont suivants

#### 3.3.1. Cadmium (Cd)

Les niveaux de concentration de cadmium varient généralement parmi les différentes plantes, avec *Capparis spinosa L* affichant la concentration la plus élevée à  $1,32 \pm 0,004$  (Figure (III-9)). Cependant, il est important de noter que les concentrations de cadmium restent généralement dans des limites acceptables pour de nombreuses plantes à usage thérapeutique. Ces résultats suggèrent que, bien que certaines plantes puissent présenter des niveaux plus élevés, la plupart restent dans des seuils considérés comme sûrs pour l'utilisation médicinale. La diversité des concentrations de cadmium entre les plantes souligne l'importance de surveiller attentivement la composition métallique des plantes, en particulier celles destinées à la consommation, afin de garantir la sécurité alimentaire.

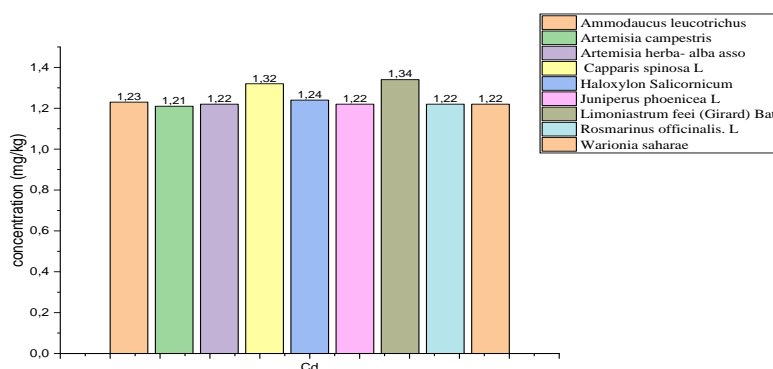


Figure (III-9) : la concentration de cadmium dans les échantillons des plants médicinales

#### 3.3.2. Chrome (Cr)

*Ammodaucus leucotrichus* présente la concentration de chrome la plus élevée à  $59,05 \pm 0,18$ , dépassant potentiellement les limites acceptables pour les plantes comestibles (Figure (III-10)). Cette observation soulève des préoccupations quant à sa consommation en raison du risque accru de contamination par le chrome. En revanche, *Artemisia campestris* affiche une concentration de chrome relativement basse, suggérant que cette plante pourrait être une option plus sûre pour la consommation, étant moins susceptible de dépasser les seuils considérés comme sûrs. Ces variations dans les niveaux de chrome entre les plantes mettent en évidence l'importance de prendre en compte la diversité des concentrations métalliques lors de l'évaluation de la sécurité alimentaire et de l'utilisation médicinale des plantes.



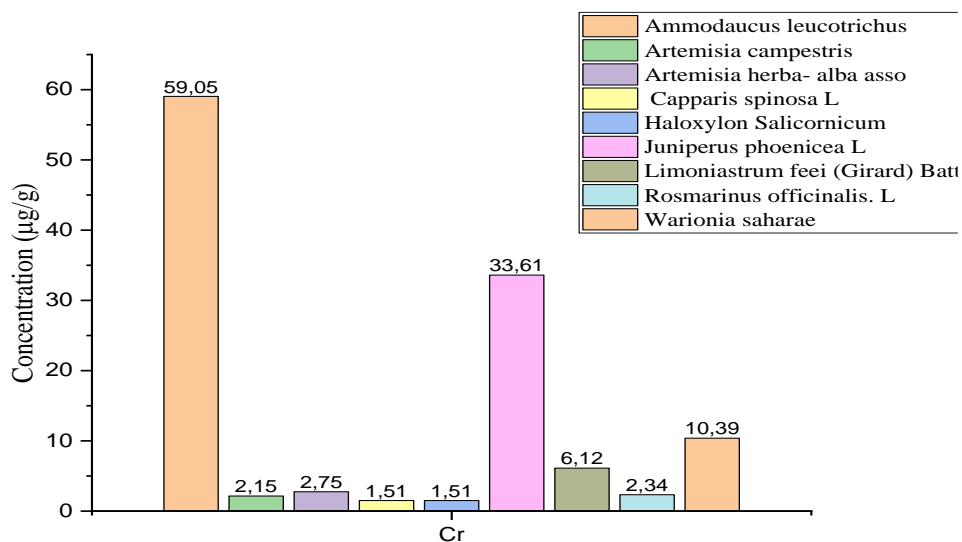


Figure (III-10) : la concentration du chrome dans les échantillons des plants médicinales

### 3.3.3. Cobalt (Co)

Dans la Figure (III-11) on remarque que *l'Artemisia campestris* présente la concentration de cobalt la plus élevée à  $1,125 \pm 0,005$ , mettant en évidence une particularité dans sa composition métallique (Figure(III-10) ). Cette concentration relativement élevée peut soulever des interrogations quant à la consommation de cette plante en raison du risque potentiel de dépassement des seuils acceptables pour le cobalt. En revanche, les autres plantes, à l'exception de *Haloxylon Salicornicum*, montrent des concentrations de cobalt relativement plus basses.

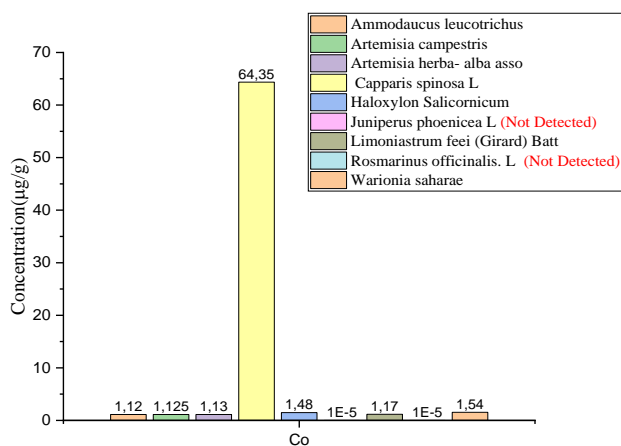


Figure (III-11) : la concentration du cobalt dans les échantillons des plants médicinales

### 3.3.4. Cuivre (Cu)

Les résultats de l'analyse de la teneur en cuivre de neuf espèces végétales différentes (Figure III-12) montrent des concentrations variables de cuivre dans chaque espèce. *Ammodaucus leucotrichus* à une teneur en cuivre relativement faible par rapport aux autres espèces étudiées, avec une concentration moyenne de  $3,75 \pm 0,01 \mu\text{g/g}$ . Cette concentration est inférieure aux limites acceptables pour les plantes comestibles, ce qui en fait une plante relativement sûre pour la consommation humaine. *Artemisia campestris* et *Artemisia herba-alba asso* ont des teneurs en cuivre similaires, avec des concentrations moyennes de  $4,39 \pm 0,04 \mu\text{g/g}$  et  $4,41 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$ , respectivement. Ces niveaux de cuivre sont légèrement supérieurs à la concentration moyenne trouvée dans *Ammodaucus leucotrichus*, mais restent toujours dans les limites acceptables pour les plantes comestibles. *Capparis spinosa L* a une teneur en cuivre plus élevée que les trois espèces précédentes, avec une concentration moyenne de  $9,23 \pm 0,03 \mu\text{g/g}$ . Bien que cette concentration soit relativement élevée, elle est toujours inférieure aux limites acceptables pour les plantes comestibles. Enfin, *Haloxylon Salicornicum* a la teneur en cuivre la plus faible de toutes les espèces étudiées, avec une concentration moyenne de  $1,83 \pm 0,0006 \mu\text{g/g}$ . Cette concentration est très inférieure aux limites acceptables pour les plantes comestibles, ce qui en fait une plante relativement sûre pour la consommation humaine.

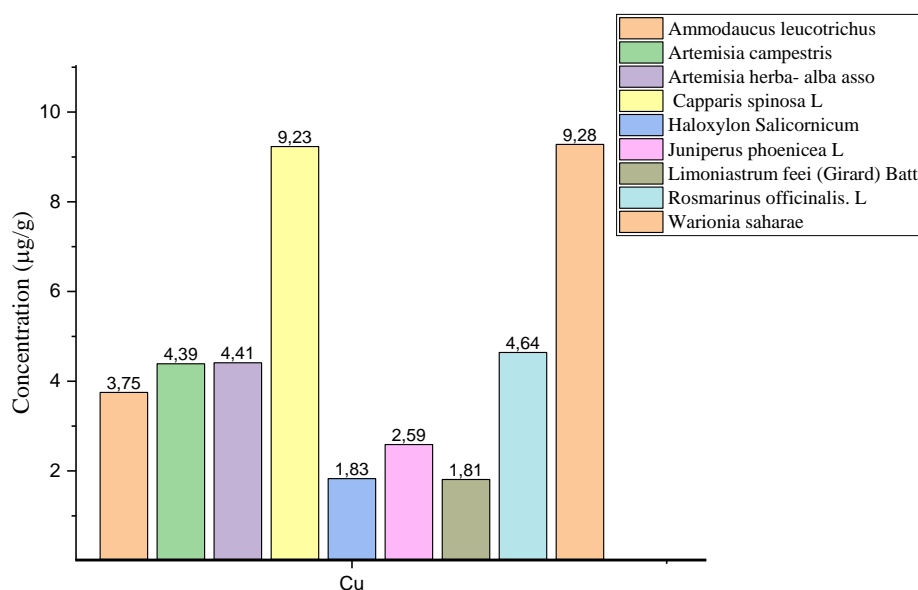


Figure (III-12) : la concentration du cuivre dans les échantillons des plants médicinales

### 3.3.5. Fer (Fe)

*Rosmarinus officinalis. L* est une plante médicinale couramment utilisée pour ses propriétés thérapeutiques. Selon une étude récente (Figure III-13), cette plante a la concentration de fer la plus élevée ( $668,55 \pm 1,87 \mu\text{g/g}$ ) parmi les plantes étudiées. Cette concentration est élevée et nécessite une comparaison avec les normes internationales pour évaluer les risques potentiels pour la santé humaine. Une exposition excessive au fer peut entraîner des effets toxiques sur le foie, le cœur et le cerveau. Par conséquent, il est important de réglementer la teneur en fer dans les plantes médicinales comme *Rosmarinus officinalis. L*.

D'autre part, *Limoniastrum feei* affiche une concentration en fer plus faible ( $117,88 \pm 2,06 \mu\text{g/g}$ ) que *Rosmarinus officinalis. L*. Cependant, cette concentration est toujours supérieure à la teneur en fer trouvée dans les plantes couramment consommées. Le fer est un nutriment essentiel pour le corps humain, mais une consommation excessive peut entraîner des effets toxiques. Par conséquent, il est important de maintenir des niveaux adéquats de fer dans les plantes médicinales et les plantes comestibles.

Les teneurs en fer des autres plantes étudiées, telles qu'*Ammodaucus leucotrichus*, *Artemisia campestris*, *Artemisia herba-alba asso*, *Capparis spinosa L*, *Haloxylon Salicornicum*, et *Juniperus phoenicea L*, varient considérablement. *Ammodaucus leucotrichus* a la teneur en fer la plus faible ( $274,55 \pm 4,94 \mu\text{g/g}$ ), tandis qu'*Artemisia herba-alba asso* a la teneur en fer la plus élevée ( $566,20 \pm 9,64 \mu\text{g/g}$ ) après *Rosmarinus officinalis. L*. *Warionia saharae* a également une teneur en fer relativement élevée ( $527,65 \pm 0,23 \mu\text{g/g}$ ).

Il est important de noter que les teneurs en fer de ces plantes varient en fonction de divers facteurs, tels que la région de croissance, les conditions environnementales, les pratiques agricoles et la partie de la plante utilisée. Par conséquent, il est crucial de mettre en œuvre des réglementations strictes pour surveiller et réglementer les teneurs en fer dans les plantes médicinales et les plantes comestibles.

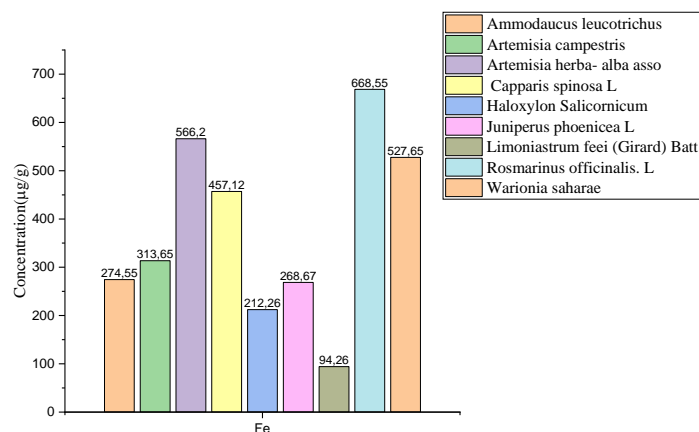


Figure (III-13) : la concentration du Fer dans les échantillons des plants médicinales

### 3.3.6. Manganèse (Mn)

- Capparis spinosa L présente la concentration la plus élevée en manganèse (70,77), qui peut être considérée comme élevée.

- Artemisia campestris affiche une concentration plus basse en manganèse (Figure III-14).

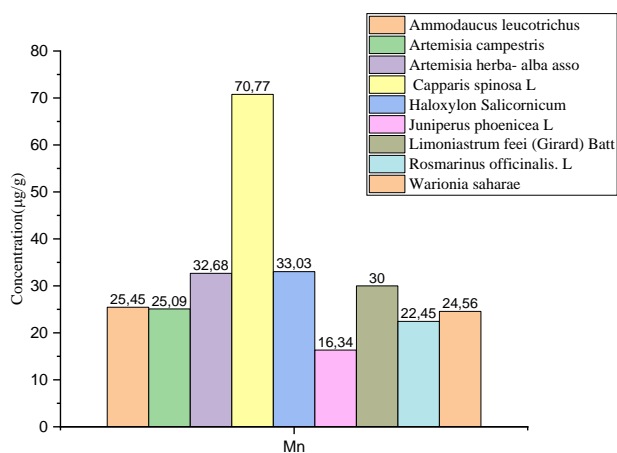
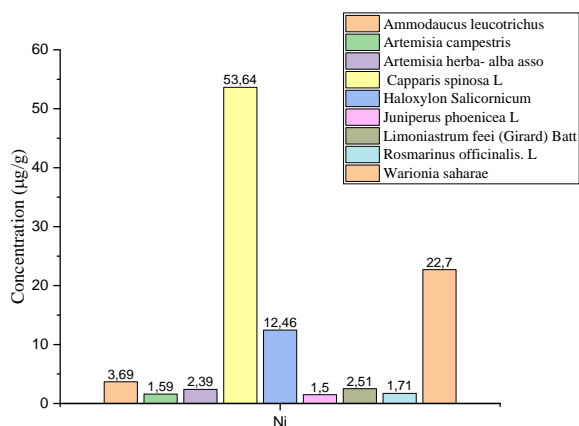


Figure (III-14) : la concentration du Manganèse dans les échantillons des plants médicinales

### 3.3.7. Nickel (Ni)

- Capparis spinosa L présente la concentration la plus élevée en nickel ( $53,64 \pm 0,53$ ), ce qui peut être considéré comme élevé pour les plantes comestibles.

- Les autres plantes affichent des niveaux inférieurs, avec *Artemisia campestris* présentant une concentration relativement basse (Figure III-15).

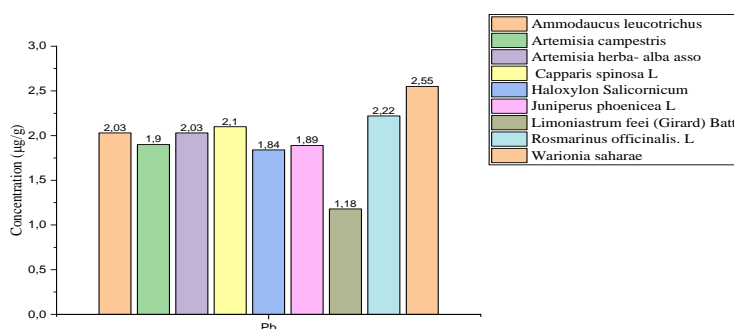


**Figure (III-15) :** la concentration du Nickel dans les échantillons des plants médicinales

### 3.3.8. Plomb (Pb)

- La concentration la plus élevée de plomb est observée dans *Capparis spinosa* L (389,40 ± 6,62), dépassant potentiellement les limites acceptables pour les plantes comestibles.

- Les autres plantes présentent des concentrations relativement plus basses, avec *Artemisia campestris* et *Limoniastrum feei* montrant des valeurs plus faibles (Figure (III-16)).

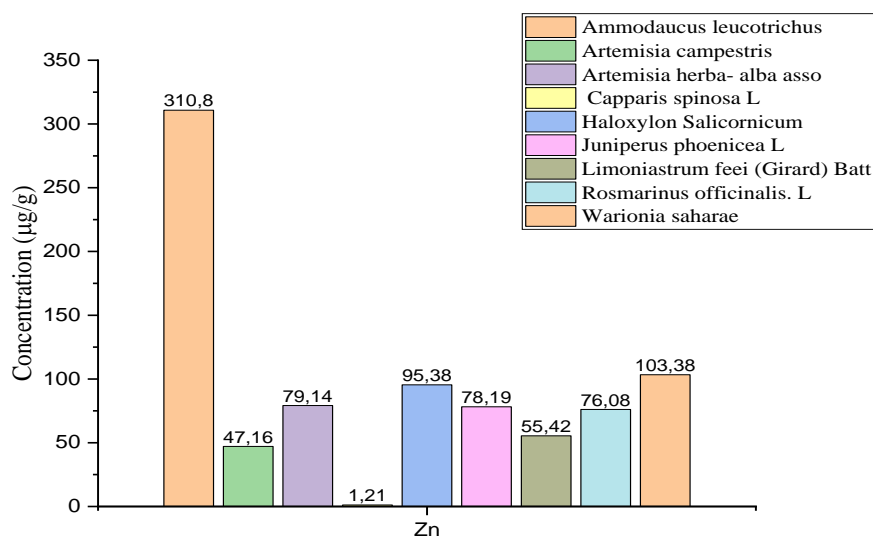


**Figure (III-16) :** la concentration du Plomb dans les échantillons des plants médicinales

### 3.3.9. Zinc (Zn)

- Capparis spinosa L présente la concentration la plus élevée en zinc ( $457,12 \pm 2,87$ ), qui peut être considérée comme élevée.

- Ammodaucus leucotrichus a une concentration relativement basse en zinc.



Figure(III-17) : la concentration du zinc dans les échantillons des plants médicinales

### 3.4. Ratios minéraux

L'interrelation entre des éléments essentiels tels que Ca, K, Na, Fe, P et Zn a été rapportée dans plusieurs publications (Garg, A. N., et al. 2005 ; R.F.M. Herber et al., 1994). Biel et al., ont souligné que l'évaluation des ratios minéraux est un meilleur indicateur de la qualité nutritionnelle que la concentration des éléments individuels. La régulation des flux d'ions métalliques, en particulier de  $K^+$  et de  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$  et de  $P^{2+}$  sont cruciales pour la vie et sont illustrées de la manière la plus claire par les mouvements ioniques qui se produisent dans les cellules nerveuses lors de l'excitation et de la transmission du potentiel d'action.

Les ratios minéraux pertinents pour l'étude en cours ainsi que pour la santé humaine (les ratios Ca/P, Fe/Zn et Zn/Cu) ont été estimés à partir des niveaux des minéraux concernés dans les plantes médicinales analysées.

Ainsi, l'évaluation statistique des ratios minéraux des plants médicinales (Tableau III- 6) a indiqué que le rapport le plus élevé de Ca/P et de Zn/Cu a été enregistré respectivement dans *Warionia saharae* et *Ammodaucus leucotrichus*.

**Tableau (III-6) :** l'évaluation statistique des ratios minéraux des plants médicinales.

<b>Nom botanique</b>	<b>Ca</b>	<b>P</b>	<b>Ca/P</b>	<b>Zn</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn/Cu</b>	<b>Fe</b>	<b>Fe/Zn</b>
<i>Ammodaucus leucotrichus</i>	4,46	29,72	0,150	310,8	3,75	82,88	274,55	0,88
<i>Artemisia campestris</i>	4,48	30,05	0,149	47,16	4,39	10,74	313,65	6,65
<i>Artemisia herba- alba asso</i>	4,42	30,38	0,145	79,14	4,41	17,94	566,2	7,15
<i>Capparis spinosa L</i>	4,35	29,48	0,147	1,21	9,23	0,13	457,12	377,78
<i>Haloxylon Salicornicum</i>	4,41	29,98	0,147	95,38	1,83	52,12	212,26	2,22
<i>Juniperus phoenicea L</i>	4,43	30,49	0,145	78,19	2,59	30,18	268,67	3,43
<i>Limoniastrum feei (Girard) Batt</i>	4,23	29,13	0,145	55,42	1,81	30,61	94,26	1,70
<i>Rosmarinus officinalis, L</i>	4,324	30,12	0,143	76,08	4,65	16,36	668,55	8,78
<i>Warionia saharae</i>	4,7	28,92	0,162	103,38	9,28	11,14	527,65	5,10

### 3.4.1. Rapport calcium/phosphore dans les plantes médicinales

Le rapport Ca/P peut être un déterminant important de l'absorption et de la rétention du calcium en raison des mécanismes régulateurs qui contrôlent l'homéostasie du calcium et du phosphore dans le corps (**Bass et Chan, 2006**). Des études sur les animaux ont montré que les régimes à faible rapport Ca:P entraînent une faible densité osseuse (**Sax, 2001**). La pratique courante consiste à avoir un rapport molaire Ca:P entre 1:1 et 2:1 (**Koletzko, et al., 2005**). Hypothétiquement, un faible rapport Ca:P peut affecter négativement l'équilibre calcique, ce qui peut ensuite augmenter le risque de fracture osseuse et d'ostéoporose. Les régimes occidentaux typiques sont riches en phosphore en raison de la consommation d'aliments transformés ; cependant, l'apport en calcium peut être trop faible (**Kemi et al., 2006**). Une consommation élevée de phosphore dans l'alimentation est susceptible d'avoir des effets néfastes sur les os en augmentant la sécrétion de PTH, car une concentration élevée de PTH dans le sérum augmente la résorption osseuse et diminue la formation osseuse (**Kemi et al., 2010**).

Le rapport Ca/P le plus large de 0,162 a été observé chez *Warionia saharae* (Figure III-6). Chez les autres espèces végétales, le rapport Ca/P était soit égal, soit inférieur, et il variait de 0,143 (*Rosmarinus officinalis, L*) à 0,150 (*Ammodaucus leucotrichus*). Cependant, ces valeurs sont une approximation proche. La quantité de phosphore est légèrement supérieure à celle du calcium. Le Ca/P est généralement supérieur à 0,5, ce qui est le rapport minimal requis pour une absorption favorable du Ca dans l'intestin pour la formation osseuse (**Nieman, D et al., 1992**). Ces niveaux de rapport Ca/P amélioreraient le développement osseux puisque l'absorption dans cette condition serait élevée. Le rapport Ca/P aurait un certain effet sur le Ca dans le sang de nombreux animaux (**Adeyeye, E.I et al., 2007**).

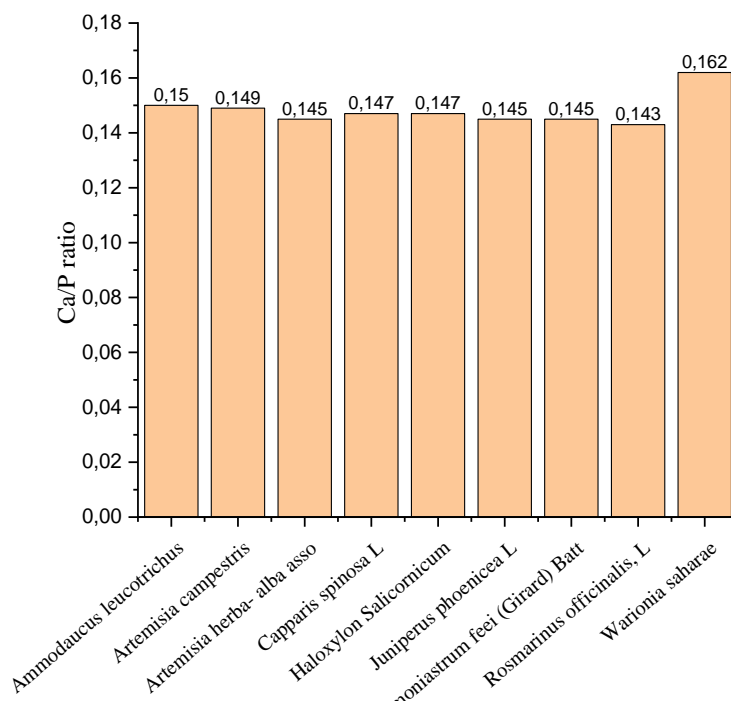


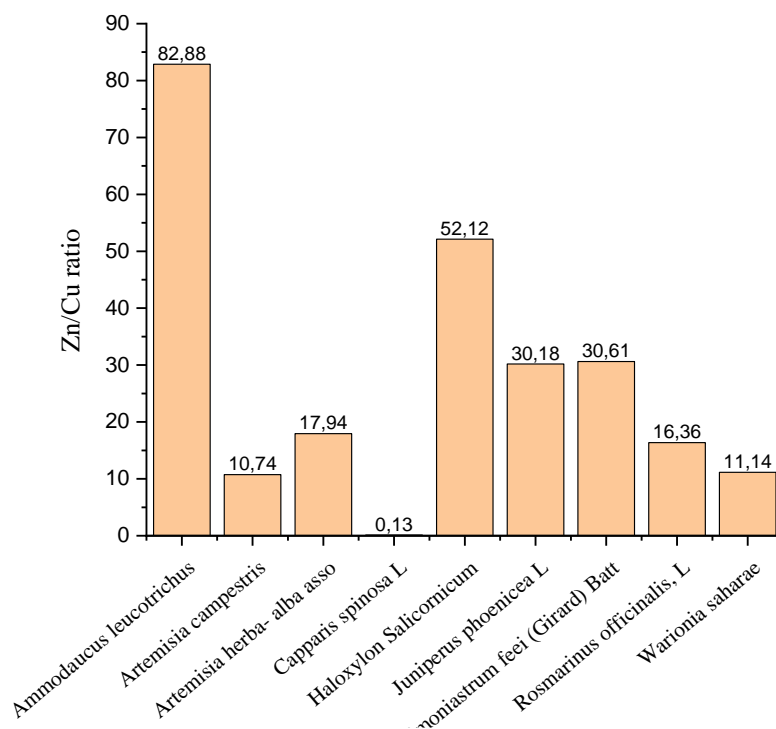
Figure (III-18) : Variation du rapport Ca/P dans différentes plantes médicinales.



### **3.4.2. Rapport zinc/cuivre dans les plantes médicinales**

Les carences en zinc et en cuivre, tant sur le plan absolu que relatif, peuvent contribuer de manière significative à certains symptômes et maladies. Certains de ces symptômes et maladies sont étroitement liés au vieillissement et ont tendance à se produire avec une incidence plus élevée chez les personnes âgées, tels que l'altération de l'immunité, la cicatrisation des plaies altérée, l'affaiblissement de l'acuité gustative, les anomalies osseuses et les maladies cardiovasculaires (Sun, R et al., 2022). La supplémentation systématique en zinc ou en cuivre peut être déconseillée en raison de leur interaction mutuelle et avec d'autres composants alimentaires (Prasad, R., et al., 2020). Des doses élevées de zinc entravent l'absorption du cuivre en stimulant la synthèse de la métallothionéine, qui a une forte affinité pour le cuivre, au sein des cellules intestinales. La liaison du cuivre par la métallothionéine réduit sa mobilité de l'intestin vers la circulation sanguine et augmente son excrétion par desquamations cellulaires (Duan, M. et al. ; 2023). Dans quelques études, une faible consommation de cuivre par rapport au zinc, comme le reflète des ratios élevés Zn/Cu, a été impliquée dans le développement des maladies coronariennes. Les ratios Zn/Cu supérieurs à 16 ont été associés à un risque accru d'anomalies cardiaques. Les aliments présentant un ratio Zn/Cu > 16 sont : le bœuf, le bœuf haché, les hot-dogs/saucisses, les œufs et le fromage (Ma J et al., 2000) Le tableau 1 montre les résultats de la concentration de cuivre et de zinc dans la matière sèche des plantes médicinales. La teneur en cuivre et en zinc dans la matière sèche des échantillons de plantes médicinales examinés variait en fonction du type de plante et du lieu, c'est-à-dire des facteurs édaphiques et orographiques (Saletovic, M., 2011). Les valeurs de cuivre et de zinc dans la matière sèche des plantes médicinales et des extraits se situaient dans les limites tolérables.

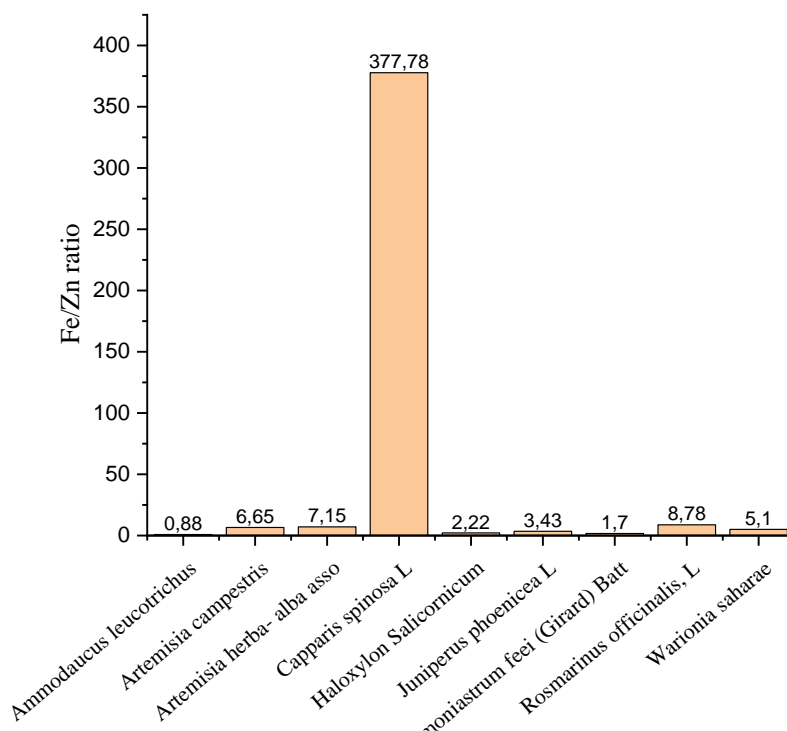
Les valeurs du ratio Zn/Cu dans la matière sèche des plantes médicinales variaient de 0,13 à 82,88. Les données obtenues ont montré que les plantes médicinales *Warionia saharae*, *Rosmarinus officinalis*, *L. Capparis spinosa L* et *Artemisia campestris* présentaient un équilibre de ces oligo-éléments essentiels, cependant, les valeurs étaient élevées dans d'autres plantes, notamment *Ammodaucus leucotrichus* qui dépassait 82 (Figure III-15). Un rapport élevé de Zn/Cu dans l'alimentation a un impact sur la biodisponibilité de ces biominéraux essentiels. Le cuivre et le zinc sont des antagonistes lors de l'absorption car ils se lient à la même protéine de l'épithélium intestinal. Dans le cas d'une teneur élevée en zinc par rapport au cuivre dans les aliments (Zn/Cu > 16), cela conduit à une absorption insuffisante de cuivre, ce qui peut perturber l'équilibre oxydant/antioxydant du corps humain.



Figure(III-19) : Variation du rapport Zn/Cu dans différentes plantes médicinales.

### 3.4.3. Rapport fer/zinc dans les plantes médicinales

Les éléments de transition Fe, Zn et Cu sont bien connus pour leur rôle dans les processus biochimiques (Yruela, I. 2013). La carence en fer est fréquente chez les patients urémiques et elle entraîne d'importantes pertes de sang. Certains rapports indiquent que la dysgueusie, la mauvaise prise alimentaire et les troubles de la fonction sexuelle, qui sont des problèmes courants chez les patients urémiques, peuvent être améliorés par des suppléments de zinc (Vanholder, R. C. 2002). Dans le sang, environ 85% du zinc se combine avec des protéines pour le transport après son absorption, et son renouvellement est rapide dans le pancréas. La carence en zinc provoque une hyposimie diabétique, une hypoguesie ou un coma (Roohani, N. et al., 2013). La disponibilité de Zn dans la plage de 14,8 à 28,4  $\mu\text{g/g}$  peut être bénéfique pour les patients diabétiques car sa carence a été corrélée à des états de malabsorption aigus et chroniques (Garg et al., 2005). De même, le fer est important car il élimine les mucosités et renforce la fonction de l'estomac. Le fer se trouve dans les enzymes des tissus corporels et aide au métabolisme énergétique. Il facilite l'oxydation des glucides, des protéines et des graisses pour contrôler le poids corporel, ce qui est très important dans le diabète (Jomova, K., et al., 2022). Les besoins en fer pour un adulte sont de 20 mg/jour et pour un enfant de 10 mg/jour. À partir des résultats des plantes médicinales analysées, le rapport Fe/Zn varie de 0.88 dans le *Ammodaucus leucotrichus* à 377.78 dans le *Capparis spinosa L* (Figure III- 16).



Figure(III-20) : Variation du rapport Fe/Zn dans différentes plantes médicinales.

### 3.5.Méthodologie d'évaluation des risques pour la santé

#### 3.5.1. Estimation de la dose journalière

##### 3.5.1.1. Risque non cancérogène

La quantité journalière estimée de métaux (QJEM) est une valeur liée à la concentration de métaux dans les plants médicinale, à la consommation quotidienne de ces plants médicinaux et au poids corporel, qui influencent la tolérance aux contaminants.

Les estimations des risques non cancérigènes liés à la consommation d'éléments toxiques dans les plantes médicinales ont été calculées selon les recommandations de l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (Sawut, R., et al., 2018 ; Kong, D., et al., 2020) en utilisant le quotient de danger cible (THQ). L'équation 1 a été utilisée initialement pour calculer la consommation quotidienne de chaque métal lourd testé dans chaque plante médicinale. Le THQ de chaque plante médicinale a ensuite été estimé en fonction de la dose de référence orale (équation III- 2). Le THQ total (TTHQ) ou indice de danger (HI) a été calculé à l'aide de l'équation 3 en ajoutant les valeurs THQ de tous les métaux pour chaque plante médicinale ( Kong, D., et al., 2020).

Un THQ inférieur à 1 est considéré comme un niveau de risque acceptable dans les conditions d'impacts systémiques chroniques. En revanche, lorsque le THQ ou l'indice de danger est supérieur à 1, le risque d'effets non cancérigènes est considéré comme inacceptable (Sawut, R., et al., 2018 ). Un indice de danger inférieur à 1 est considéré comme sûr, mais lorsque  $1 \leq HI \leq 5$ , le risque pour la santé est préoccupant (Sawut, R., et al., 2018 ).

$$EDI = \frac{(EF \times ED \times IR \times MC)}{BW \times AT} \quad (III-5)$$

$$THQ = \frac{EDI}{RfD} \quad (III-6)$$

$$TTHQ \text{ or } HI = THQ_{Zn} + THQ_{Cd} + \dots + THQ_{Cu} \quad (III-7)$$

Où EDI est la quantité journalière estimée ( $\mu\text{g/g}$  par jour), EF est la fréquence d'exposition (365 jours/an), ED est la durée d'exposition (30 et 6 ans pour les adultes et les enfants, respectivement), et IR est le taux d'ingestion pour les plants médicinale (5 g/jour par personne pour chaque plant médicinal) (25). MC est la concentration de point d'exposition (la concentration de métal dans la plante médicinale) :  $\mu\text{g/g}$ . RfD est la dose de référence orale, qui est de 0,04 ; 0,3 ; 0,7 ; 0,14 ; 0,001 ; 0,0035 ; 0,02 et 0,003  $\mu\text{g/g}$  par jour pour le Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, Ni et Cr, respectivement (Keshavarzi, B., et al., 2018 ; Kong, D., et al., 2020).. BW est le poids corporel moyen du consommateur (15 kg pour les enfants et 70 kg pour les adultes) (36, 44), et AT est le temps moyen (jours), qui est de 365 jours pour les effets non cancérogènes pour les enfants et 70\*365 jours pour les effets cancérogènes pour les adultes (Kong, D., et al., 2020).

### **3.5.1.2.Évaluation des risques pour la santé humaine liés à la consommation de plantes médicinales contenant des éléments toxiques.**

Les EDI pour chaque métal dans les plantes médicinales pour les adultes et les enfants sont présentés séparément dans les tableaux III-7 et III-8, respectivement. Cependant, des paramètres indépendants tels que le poids corporel des consommateurs, le taux d'absorption des médicaments à base de plantes, la durée d'exposition et le temps de moyenne pendant toute la vie pour tous les métaux et tous les plantes médicinales sont considérés comme étant identiques. Par conséquent, pour un groupe d'âge spécifique, ce qui cause la différence d'EDI pour chaque métal entre différents plantes médicinales est le fait que les concentrations moyennes diffèrent entre les métaux et les plantes médicinales (tableaux III-7 et III-8). Ainsi, la différence d'EDI pour chaque métal dans une plantes médicinale spécifique entre les deux groupes d'âge (adultes et enfants) est due aux différences de poids corporel entre ces deux groupes d'âge. Chez les enfants, parce que le poids corporel moyen est inférieur à celui des adultes (15 contre 70 kg), dans des conditions égales en termes de type de métal et de type des plantes médicinales, l'EDI des métaux lourds chez les enfants est plus élevé que chez les adultes.

**Tableau (III-7) :** Estimation de l'apport journalier (AJE, µg/g de poids corporel par jour) de divers éléments pour les enfants dans 9 plantes médicinales.

Nom botanique	Pb	Cd	Ni	Cr	Mn	Co	Fe	Zn	Cu
<i>Ammodaucus leucotrichus</i>	$1,44.10^{-7}$	$8,78.10^8$	$2,63.10^{-7}$	$4,2.10^{-6}$	$1,81.10^{-6}$	$7,99.10^{-8}$	$1,96.10^{-5}$	$2,20.10^{-5}$	$2,67.10^{-7}$
<i>Artemisia campestris</i>	$6,33.10^{-7}$	$4,03.10^{-7}$	$5,3.10^{-7}$	$7,16.10^{-7}$	$8,36.10^{-6}$	$3,75.10^{-7}$	$1,04.10^{-4}$	$1,57.10^{-5}$	$1,46.10^{-6}$
<i>Artemisia herba- alba asso</i>	$6,76.10^{-7}$	$4,06.10^{-7}$	$7,96.10^{-7}$	$9,16.10^{-7}$	$1,08.10^{-5}$	$3,76.10^{-7}$	$1,88.10^{-4}$	$2,63.10^{-5}$	$1,47.10^{-6}$
<i>Capparis spinosa L</i>	$1,29.10^{-4}$	$4,4.10^{-7}$	$1,78.10^{-5}$	$5,03.10^{-7}$	$2,35.10^{-5}$	$2,14.10^{-5}$	$1,52.10^{-4}$	$4,03.10^{-7}$	$3,07.10^{-6}$
<i>Haloxylon Salicornicum</i>	$6,13.10^{-7}$	$4,13.10^{-7}$	$4,15.10^{-6}$	$5,033.10^{-7}$	$1,10.10^{-5}$	$4,93.10^{-7}$	$7,07.10^{-5}$	$3,17.10^{-5}$	$6,1.10^{-7}$
<i>Juniperus phoenicea L</i>	$6,3.10^{-7}$	$4,06.10^{-7}$	$5.10^{-7}$	$1,12.10^{-5}$	$5,44.10^{-6}$	ND	$8,95.10^{-5}$	$2,60.10^{-5}$	$8,63.10^{-7}$
<i>Limoniastrum feei (Girard) Batt</i>	$3,93.10^{-7}$	$4,46.10^{-7}$	$8,36.10^{-7}$	$2,04.10^{-6}$	$1.10^{-5}$	$3,9.10^{-7}$	$3,14.10^{-5}$	$1,84.10^{-5}$	$6,033.10^{-7}$
<i>Rosmarinus officinalis, L</i>	$7,40.10^{-7}$	$4,06.10^{-7}$	$5,69.10^{-7}$	$7,79.10^{-7}$	$7,48.10^{-6}$	ND	$2,23.10^{-4}$	$2,53.10^{-5}$	$1,55.10^{-6}$
<i>Warionia saharae</i>	$8,5.10^{-7}$	$4,06.10^{-7}$	$7,56.10^{-6}$	$3,46.10^{-6}$	$8,18.10^{-6}$	$5,13.10^{-7}$	$1,76.10^{-4}$	$3,44.10^{-5}$	$3,09.10^{-6}$

**Tableau (III-8) :** Estimation de l'apport journalier (AJE, µg/g de poids corporel par jour) de divers éléments pour les adultes dans 9 plantes médicinales.

Nom botanique	Pb	Cd	Ni	Cr	Mn	Co	Fe	Zn	Cu
<i>Ammodaucus leucotrichus</i>	$6,76.10^{-7}$	$4,1.10^{-7}$	$1,23.10^{-6}$	$1,96.10^{-5}$	$8,48.10^{-6}$	$3,73.10^{-7}$	$9,15.10^{-5}$	$1,03.10^{-4}$	$1,25.10^{-6}$
<i>Artemisia campestris</i>	$1,35.10^{-7}$	$8,64.10^{-8}$	$1,13.10^{-7}$	$1,53.10^{-7}$	$1,79.10^{-6}$	$8,03.10^{-8}$	$2,24.10^{-5}$	$3,36.10^{-6}$	$3,13.10^{-7}$
<i>Artemisia herba- alba asso</i>	$1,45.10^{-7}$	$8,71.10^{-8}$	$1,70.10^{-7}$	$1,96.10^{-7}$	$2,33.10^{-6}$	$8,07.10^{-8}$	$4,04.10^{-5}$	$5,65.10^{-6}$	$3,15.10^{-7}$
<i>Capparis spinosa L</i>	$2,78.10^{-5}$	$9,42.10^{-8}$	$3,83.10^{-6}$	$1,07.10^{-7}$	$5,05.10^{-6}$	$4,59.10^{-6}$	$3,26.10^{-5}$	$8,64.10^{-8}$	$6,59.10^{-7}$
<i>Haloxylon Salicornicum</i>	$1,31.10^{-7}$	$8,85.10^{-8}$	$8,9.10^{-7}$	$1,07.10^{-7}$	$2,35.10^{-6}$	$1,05.10^{-7}$	$1,51.10^{-5}$	$6,81.10^{-6}$	$1,30.10^{-7}$
<i>Juniperus phoenicea L</i>	$1,35.10^{-7}$	$8,71.10^{-8}$	$1,07.10^{-7}$	$2,40.10^{-6}$	$1,16.10^{-6}$	ND	$1,91.10^{-5}$	$5,58.10^{-6}$	$1,85.10^{-7}$
<i>Limoniastrum feei (Girard) Batt</i>	$8,42.10^{-8}$	$9,57.10^{-8}$	$1,79.10^{-7}$	$4,37.10^{-7}$	$2,14.10^{-6}$	$8,35.10^{-8}$	$6,73.10^{-6}$	$3,95.10^{-6}$	$1,29.10^{-7}$
<i>Rosmarinus officinalis, L</i>	$1,58.10^{-7}$	$8,71.10^{-8}$	$1,22.10^{-7}$	$1,67.10^{-7}$	$1,60.10^{-6}$	ND	$4,77.10^{-5}$	$5,43.10^{-6}$	$3,32.10^{-7}$
<i>Warionia saharae</i>	$1,82.10^{-7}$	$8,714.10^{-8}$	$1,621.10^{-6}$	$7,421.10^{-7}$	$1,754.10^{-6}$	$1,1.10^{-7}$	$3,769.10^{-5}$	$7,384.10^{-6}$	$6,629.10^{-7}$

Les résultats de l'étude actuelle indiquent que pour les deux groupes d'âge (enfants et adultes), le THQ pour chaque métal dans tous les plants médicinaux est bien inférieur à la limite acceptable (THQ =1) (Tableaux III-9 et III-10). Par conséquent, les risques non cancérogènes associés à chacun des métaux par la consommation de plant médicinaux ne sont pas significatifs et la consommation de plant médicinaux ne devrait pas avoir d'effets néfastes sur la santé des consommateurs. Le TTHQ, qui est la somme des valeurs THQ pour tous les métaux pour chaque plant médicinaux, est significativement inférieur à la valeur acceptable (TTHQ = 1) (Figure. 1). Sur la base de ces résultats, la consommation de chaque plant médicinaux est sûre pour les consommateurs en ce qui concerne tous les métaux lourds et leurs effets non cancérogènes. La principale raison du faible facteur de risque pour les effets non cancérogènes est la faible concentration de ces métaux. Les plantes peuvent être exposées à la pollution pendant n'importe quelle phase de croissance et de développement, et l'eau d'irrigation et le sol contaminés, les engrais chimiques et les pesticides, les effluents industriels et les pratiques de transport, de récolte et de stockage non hygiéniques sont toutes des sources potentielles de contamination métallique dans les plantes (Keshavarzi, B., et al., 2018 ; Kong, D., et al., 2020).

### **3.5.2. Risque cancérogène.**

Le risque sanitaire pour les métaux cancérogènes a été calculé sur la base du risque de cancer à vie incrémentiel (ILCR), qui est utilisé pour estimer les risques globaux de cancer (équation III- 4). Pour les métaux cancérogènes tels que le Cd, le Cr, le Pb, le Ni et l'As, les facteurs de pente de cancer (CSFs) sont respectivement de 6,3 ; 0,5 ; 0,0085 ; 0,91 et 1,5 µg/g /jour (Keshavarzi, B., et al., 2018 ; Kong, D., et al., 2020).

Pour chaque plante médicinales, le risque total de cancer (TCR) a été obtenu en additionnant les ratios ILCR de tous les métaux cancérogènes (équation III- 9). La valeur seuil de risque acceptable pour le cancer est de  $1,0 \cdot 10^4$ , et l'ILCR toléré pour des raisons réglementaires est de  $1,0 \cdot 10^6$  à  $1,0 \cdot 10^4$  (Sawut, R., et al., 2018 ; Kong, D., et al., 2020).

$$LC = EDI \times CSF \quad (\text{III-8})$$

$$ITCR = ILCR_{Pb} + ILCR_{Cd} + ILCR_{Ni} + ILCR_{Cr} \quad (\text{III-9})$$

**Tableau (III-9) :** Quotient de risque cible (THQ) de divers éléments pour les adultes dans 9 plantes médicinales

Nom botanique	Pb	Cd	Ni	Cr	Mn	Co	Fe	Zn	Cu	TTHQ or HI
<i>Ammodaucus leucotrichus</i>	4,14.10 <sup>-5</sup>	8,78.10 <sup>-5</sup>	1,31.10 <sup>-5</sup>	0,001	1,29.10 <sup>-5</sup>	2,66.10 <sup>-6</sup>	2,80.10 <sup>-5</sup>	7,4.10 <sup>-5</sup>	6,69.10 <sup>-6</sup>	0,002
<i>Artemisia campestris</i>	3,87.10 <sup>-5</sup>	8,64.10 <sup>-5</sup>	5,67.10 <sup>-6</sup>	5,11.10 <sup>-5</sup>	1,28.10 <sup>-5</sup>	2,67.10 <sup>-6</sup>	3,20.10 <sup>-5</sup>	1,12.10 <sup>-5</sup>	7,83.10 <sup>-6</sup>	2,48.10 <sup>-4</sup>
<i>Artemisia herba- alba asso</i>	4,14.10 <sup>-5</sup>	8,71.10 <sup>-5</sup>	8,53.10 <sup>-6</sup>	6,54.10 <sup>-5</sup>	1,66.10 <sup>-5</sup>	2,69.10 <sup>-6</sup>	5,77.10 <sup>-5</sup>	1,88.10 <sup>-5</sup>	7,87.10 <sup>-6</sup>	3,06.10 <sup>-4</sup>
<i>Ammodaucus leucotrichus</i>	4,14.10 <sup>-5</sup>	8,78.10 <sup>-5</sup>	1,31.10 <sup>-5</sup>	0,001	1,29.10 <sup>-5</sup>	2,66.10 <sup>-6</sup>	2,80.10 <sup>-5</sup>	7,4.10 <sup>-5</sup>	6,69.10 <sup>-6</sup>	0,00168
<i>Capparis spinosa L</i>	0,008	9,42.10 <sup>-5</sup>	1,91.10 <sup>-4</sup>	3,59.10 <sup>-5</sup>	3,61.10 <sup>-5</sup>	1,53.10 <sup>-4</sup>	4,66.10 <sup>-5</sup>	2,88.10 <sup>-7</sup>	1,64.10 <sup>-5</sup>	0,008
<i>Haloxylon Salicornicum</i>	3,75.10 <sup>-5</sup>	8,85.10 <sup>-5</sup>	4,45.10 <sup>-5</sup>	3,59.10 <sup>-5</sup>	1,68.10 <sup>-5</sup>	3,52.10 <sup>-6</sup>	2,16.10 <sup>-5</sup>	2,27.10 <sup>-5</sup>	3,26.10 <sup>-6</sup>	2,74.10 <sup>-4</sup>
<i>Juniperus phoenicea L</i>	3,85.10 <sup>-5</sup>	8,71.10 <sup>-5</sup>	5,35.10 <sup>-6</sup>	8,002.10 <sup>-4</sup>	8,33.10 <sup>-6</sup>	ND	2,74.10 <sup>-5</sup>	1,86.10 <sup>-5</sup>	4,62.10 <sup>-6</sup>	9,90.10 <sup>-4</sup>
<i>Limoniastrum feei (Girard) Batt</i>	2,40.10 <sup>-5</sup>	9,57.10 <sup>-5</sup>	8,96.10 <sup>-6</sup>	1,45.10 <sup>-4</sup>	1,53.10 <sup>-5</sup>	2,78.10 <sup>-6</sup>	9,61.10 <sup>-6</sup>	1,32.10 <sup>-5</sup>	3,23.10 <sup>-6</sup>	3,18.10 <sup>-4</sup>

**Tableau (III-10) :** Quotient de risque cible (THQ) de divers éléments pour les enfants dans 9 plantes médicinales

Nom botanique	Pb	Cd	Ni	Cr	Mn	Co	Fe	Zn	Cu	TTHQ ou HI
<i>Ammodaucus leucotrichus</i>	1,93.10 <sup>-4</sup>	4,1.10 <sup>-4</sup>	6,15.10 <sup>-5</sup>	0,006	6,06.10 <sup>-5</sup>	1,24.10 <sup>-5</sup>	1,30.10 <sup>-4</sup>	3,45.10 <sup>-4</sup>	3,12.10 <sup>-5</sup>	0,007
<i>Artemisia campestris</i>	1,81.10 <sup>-4</sup>	4,03.10 <sup>-4</sup>	2,65.10 <sup>-5</sup>	2,38.10 <sup>-4</sup>	5,97.10 <sup>-5</sup>	1,25.10 <sup>-5</sup>	1,49.10 <sup>-4</sup>	5,24.10 <sup>-5</sup>	3,65.10 <sup>-5</sup>	0,001
<i>Artemisia herba- alba asso</i>	1,93.10 <sup>-4</sup>	4,06.10 <sup>-4</sup>	3,98.10 <sup>-5</sup>	3,05.10 <sup>-4</sup>	7,78.10 <sup>-5</sup>	1,25.10 <sup>-5</sup>	2,69.10 <sup>-4</sup>	8,79.10 <sup>-5</sup>	3,67.10 <sup>-5</sup>	0,001
<i>Capparis spinosa L</i>	0,037	4,4.10 <sup>-4</sup>	8,94.10 <sup>-4</sup>	1,67.10 <sup>-4</sup>	1,68.10 <sup>-4</sup>	7,15.10 <sup>-4</sup>	2,17.10 <sup>-4</sup>	1,34.10 <sup>-6</sup>	7,69.10 <sup>-5</sup>	0,039
<i>Haloxylon Salicornicum</i>	1,75.10 <sup>-4</sup>	4,13.10 <sup>-4</sup>	2,07.10 <sup>-4</sup>	1,67.10 <sup>-4</sup>	7,86.10 <sup>-5</sup>	1,64.10 <sup>-5</sup>	1,01.10 <sup>-4</sup>	1,06.10 <sup>-4</sup>	1,52.10 <sup>-5</sup>	0,001
<i>Juniperus phoenicea L</i>	1,8.10 <sup>-4</sup>	4,06.10 <sup>-4</sup>	2,5.10 <sup>-5</sup>	0,003	3,89.10 <sup>-5</sup>	ND	1,27.10 <sup>-4</sup>	8,68.10 <sup>-5</sup>	2,15.10 <sup>-5</sup>	0,004
<i>Limoniastrum feei (Girard) Batt</i>	1,12.10 <sup>-4</sup>	4,46.10 <sup>-4</sup>	4,18.10 <sup>-5</sup>	6,8.10 <sup>-4</sup>	7,14.10 <sup>-5</sup>	1,3.10 <sup>-5</sup>	4,48.10 <sup>-5</sup>	6,15.10 <sup>-5</sup>	1,50.10 <sup>-5</sup>	0,001
<i>Rosmarinus officinalis, L</i>	2,11.10 <sup>-4</sup>	4,06.10 <sup>-4</sup>	2,85.10 <sup>-5</sup>	2,6.10 <sup>-4</sup>	5,34.10 <sup>-5</sup>	ND	3,18.10 <sup>-4</sup>	8,45.10 <sup>-5</sup>	3,87.10 <sup>-5</sup>	0,001
<i>Warionia saharae</i>	2,42.10 <sup>-4</sup>	4,06.10 <sup>-4</sup>	3,78.10 <sup>-4</sup>	0,001	5,84.10 <sup>-5</sup>	1,71.10 <sup>-5</sup>	2,51.10 <sup>-4</sup>	1,14.10 <sup>-4</sup>	7,73.10 <sup>-5</sup>	0,002

**Tableau (III-11).** Risque incrémental de cancer au cours de la vie (ILCR) de divers éléments pour les adultes et les enfants dans 9 plantes médicinales

Nom botanique	les adultes				Les enfants			
	Pb	Cd	Ni	Cr	Pb	Cd	Ni	Cr
<i>Ammodaucus leucotrichus</i>	$5,7410^{-9}$	$2,58.10^{-6}$	$1,11. 10^{-6}$	$9,8. 10^{-6}$	$1,22.10^{-9}$	$5,53.10^{-7}$	$2,39. 10^{-7}$	$2,1. 10^{-6}$
<i>Artemisia campestris</i>	$5,3810^{-9}$	$2,53. 10^{-6}$	$4,82. 10^{-7}$	$3,58. 10^{-7}$	$5,38. 10^{-9}$	$2,53. 10^{-6}$	$4,82. 10^{-7}$	$3,58. 10^{-7}$
<i>Artemisia herba- alba asso</i>	$5,7410^{-9}$	$2,55. 10^{-6}$	$7,24. 10^{-7}$	$4,58. 10^{-7}$	$5,74. 10^{-9}$	$2,55. 10^{-6}$	$7,24. 10^{-7}$	$4,58. 10^{-7}$
<i>Capparis spinosa L</i>	$1,09.10^{-6}$	$2,77. 10^{-6}$	$1,61.10^{-5}$	$2,51. 10^{-7}$	$1,09.10^{-6}$	$2,77. 10^{-6}$	$1,61. 10^{-7}$	$2,51. 10^{-7}$
<i>Haloxylon Salicornicum</i>	$5,21.10^{-9}$	$2,60. 10^{-6}$	$3,77.10^{-6}$	$2,51. 10^{-7}$	$5,21. 10^{-9}$	$2,60. 10^{-6}$	$3,77. 10^{-7}$	$2,51. 10^{-7}$
<i>Juniperus phoenicea L</i>	$5,35.10^{-9}$	$2,55. 10^{-6}$	$4,55. 10^{-7}$	$5,6. 10^{-6}$	$5,35. 10^{-9}$	$2,55. 10^{-6}$	$4,55. 10^{-7}$	$5,6. 10^{-6}$
<i>Limoniastrum feei (Girard) Batt</i>	$3,34. 10^{-9}$	$2,80. 10^{-6}$	$7,60. 10^{-7}$	$1,02.10^{-6}$	$3,34. 10^{-9}$	$2,80. 10^{-6}$	$7,60. 10^{-7}$	$1,02. 10^{-6}$
<i>Rosmarinus officinalis, L</i>	$6,29. 10^{-9}$	$2,55. 10^{-6}$	$5,17. 10^{-7}$	$3,89. 10^{-7}$	$6,29. 10^{-9}$	$2,55. 10^{-6}$	$5,17. 10^{-7}$	$3,89. 10^{-7}$
<i>Warionia saharae</i>	$7,22. 10^{-9}$	$2,55. 10^{-6}$	$6,87. 10^{-6}$	$1,73. 10^{-6}$	$7,22. 10^{-9}$	$2,55. 10^{-6}$	$6,87. 10^{-6}$	$1,73. 10^{-6}$



### **3.6. Conclusion**

Dans ce chapitre a évalué les concentrations de neuf métaux lourds (Cd, Co, Cu, Fe, ...) et six éléments (Br, Ca, Cl, P, S et Si) dans des échantillons de plantes médicinales en solution à l'aide de la spectroscopie ICP-OES et en poudre à l'aide de la fluorescence des rayons X (XRF). Les résultats ont révélé des variations significatives dans les concentrations d'éléments essentiels, mettant en évidence la diversité des plantes médicinales collectées dans la nature. Les éléments les plus abondants étaient Ca, Cl, P et Si, avec des valeurs médianes cohérentes avec les attentes. Des variations importantes ont été observées dans les concentrations de P et S, soulignant l'importance de ces éléments pour la santé. En particulier, la concentration élevée de P dans *Warionia saharae* et la faible concentration dans *Juniperus phoenicea L* ont des implications potentielles pour la santé osseuse.

L'étude a également examiné les concentrations de métaux lourds, révélant un ordre décroissant des niveaux d'éléments dans les herbes médicinales. Bien que certaines plantes présentent des concentrations élevées en métaux tels que Pb, Cd et Ni, les résultats suggèrent que, dans l'ensemble, les niveaux de métaux ne dépassent pas les limites autorisées, ce qui rend la consommation de ces plantes sûre pour la santé des consommateurs.

Les ratios minéraux tels que Ca/P, Fe/Zn et Zn/Cu ont été évalués, mettant en lumière des différences significatives entre les plantes médicinales. Ces ratios peuvent avoir des implications sur l'absorption des minéraux dans le corps humain et leur équilibre. Par exemple, le rapport élevé de Zn/Cu dans *Ammodaucus leucotrichus* suggère un potentiel impact sur l'absorption du cuivre.

Enfin, l'évaluation des risques non cancérogènes liés à la consommation de métaux lourds dans les plantes médicinales a révélé que les niveaux de risque étaient bien inférieurs aux limites acceptables. Ainsi, la consommation de ces plantes médicinales semble être sûre pour les adultes et les enfants, compte tenu des concentrations de métaux lourds détectées.

### **3.7. Les références**

#### **A**

Adeyeye, E. I., & Faleye, F. J. (2007). Chemical composition and the food properties of *Kerstingiella geocarpa* Harms seeds. *Journal of Materials and Environmental Science*, 3(2), 150–157.

Ahad, B., Shahri, W., Rasool, H., Reshi, Z. A., Rasool, S., & Hussain, T. (2021). Medicinal plants and herbal drugs: An overview. In *Medicinal and aromatic plants: Healthcare and industrial applications* (pp. 1–40).

Al-Sereiti, M., Abu-Amer, K., & Sen, P. (1999). Pharmacology of rosemary (*Rosmarinus officinalis* Linn.) and its therapeutic potentials. *Indian Journal of Experimental Biology*, 37, 124–131.

Altundag, H., & Tuzen, M. (2011). Comparison of dry, wet and microwave digestion methods for the multi-element determination in some dried fruit samples by ICP-OES. *Food and Chemical Toxicology*, 49(11), 2800–2807.

[<https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.07.064>](<https://doi.org/10.1016/j.fct.2011.07.064>)

Andrade, J. M., Faustino, C., Garcia, C., Ladeiras, D., & Reis, C. P. (2018). *Rosmarinus officinalis* L.: An updated review of its phytochemistry and biological activity. *Future Science OA*, 4(4), FSO283.

Antoniadis, V., Levizou, E., Shaheen, S. M., Ok, Y. S., Sebastian, A., Baum, C., & Rinklebe, J. (2017). Trace elements in the soil–plant interface: Phytoavailability, translocation, and phytoremediation – A review. *Earth-Science Reviews*, 171, 621–645.

#### **B**

Bass, J. K., & Chan, G. M. (2006). Calcium nutrition and metabolism during infancy. *Nutrition Journal*, 22, 1057–1066.

Begaa, S., & Messaoudi, M. (2019). Toxicological aspect of some selected medicinal plant samples collected from Djelfa, Algeria region. *Biological Trace Element Research*, 187(1), 301–306.

Bertella, A., Benlahcen, K., Abouamama, S., Pinto, D. C. G. A., Maamar, K., Kihal, M., et al. (2018). *Artemisia herba-alba* Asso. essential oil antibacterial activity and acute toxicity. *Industrial Crops and Products*, 116, 137–143.

Bezza, L., Mannarino, A., Fattarsi, K., Mikail, C., Abou, L., Hadji-Minaglou, F., & Kaloustian, J. (2010). Composition chimique de l'huile essentielle d'*Artemisia herba-alba* provenant de la région de Biskra (Algérie). *Phytothérapie*, 8(5), 277–281.

Boudjelal, A., Siracusa, L., Henchiri, C., Sarri, M., Abderrahim, B., Baali, F., et al. (2015). Antidiabetic effects of aqueous infusions of *Artemisia herba-alba* and *Ajuga iva* in alloxan-induced diabetic rats. *Planta Medica*, 81(9), 696–704.

Boukhobza, Z., Boulenouar, N., Abdelkrim, C., & Kadri, Z. (2021). Essential oil of *Rosmarinus officinalis* L. from West Highlands of Algeria: Chemical characterization and in vitro antifungal activity against *Fusarium oxysporum* f. sp. *albedinis*. *Natural Volatiles and Essential Oils*, 8(3), 44–55.

[<https://doi.org/10.37929/nveo.910331>](<https://doi.org/10.37929/nveo.910331>)

Boulos, L. (1999). *La flore de l'Égypte* (Vol. 1). Hadara Publishing.

Bourmita, Y., Belboukhari, N., Cheriti, A., & Ould El Hadj, M. D. (2013). Recherche préliminaire des sources végétales sahariennes à alcaloïdes pour usage bio-insecticides. *Algerian Journal of Arid Environment*, 3(1), 98–102.

## C

Cheriti, A. (2000). Medicinal plants of Béchar region, South-West of Algeria: Ethnopharmacological study. CRSTRA Report, 3–11.

Costa, M. M. B. (2009). Effect of additional filtration on radiation doses and image quality in videofluoroscopic studies. *Radiologia Brasileira*, 42(6), 379–387.

## D

Dahmani-Hamzaoui, N., & Baaliouamer, A. (2010). Chemical composition of Algerian *Artemisia herba-alba* essential oils isolated by microwave and hydrodistillation. *Journal of Essential Oil Research*, 22(6), 514–517.

Daur, I. (2015). Chemical composition of selected Saudi medicinal plants. *Arabian Journal of Chemistry*, 8(3), 329–332.

[<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.015>](<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2013.10.015>)

De Coursey, W. J. (2003). *Statistics and probability for engineering applications*. Newnes (Elsevier).

Dob, T., & Benabelkader, T. (2006). Chemical composition of the essential oil of *Artemisia herba-alba* Asso grown in Algeria. *Journal of Essential Oil Research*, 18(6), 685–690.

Duan, M., Li, T., Liu, B., Yin, S., Zang, J., Lv, C., ... & Zhang, T. (2023). Zinc nutrition and dietary zinc supplements. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63(9), 1277–1292.

Duruz, J. (2016). Ras el Hanout and preserved lemons. In *Cooking Cultures: Convergent Histories of Food and Feeling*.

## E

El-Haci, I. A., Bekhechi, C., Atik-Bekkara, F., Mazari, W., Gherib, M., Bighelli, A., et al. (2014). Antimicrobial activity of *Ammodaucus leucotrichus* fruit oil from Algerian Sahara. *Natural Product Communications*, 9, 1934578X1400900533.

Ene, A. C., Atawodi, S. E., & Fatihu, M. Y. (2014). Acute toxicity of chloroform extract of *Artemisia macivera* Linn in Swiss albino mice. *Journal of Pharmacy Research International*, 1900–1908.

## **G**

Garg, A. N., Kumar, A., Maheshwari, G., & Sharma, S. (2005). Isotope dilution analysis for the determination of zinc in blood samples of diabetic patients. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 263(1), 39–43.

Gebeyehu, H., & Bayissa, L. (2020). Levels of heavy metals in soil and vegetables and associated health risks in Mojo area, Ethiopia. *PLOS ONE*, 15, 1–22.

Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 17(3), 679.

Georgieva, S. K., Georgieva, A., Peteva, Z., & Dimova, D. (2021). Trace elements in commonly used medicinal plants from Varna region, Bulgaria. *Environmental Science and Pollution Research*, 28, 59277–59283.

Ghazanfar, K., Ganai, B. A., Akbar, S., Mubashir, K., Dar, S. A., Dar, M. Y., et al. (2014). Antidiabetic activity of *Artemisia amygdalina* Decne in streptozotocin-induced diabetic rats. *BioMed Research International*, 2014, 185676.

Ghasemidehkordi, B., Malekirad, A., Nazem, H., Fazilati, M., Salavati, H., Shariatifar, N., et al. (2018). Concentration of lead and mercury in collected vegetables and herbs from Markazi province, Iran: A non-carcinogenic risk assessment. *Food and Chemical Toxicology*, 113, 204–210.

Grotti, M., Magi, E., & Frache, R. (2000). Multivariate investigation of matrix effects in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using pneumatic or ultrasonic nebulization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15(1), 89–95.

Guimarães-Silva, A. K., Lena, J. C. D., Froes, R. E., Costa, L. M., & Nascentes, C. C. (2012). Evaluation of signal-to-background and Mg II/Mg I ratios as response for the optimization of rare earth elements determination by ICP-OES. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23, 753–762.

## **H**

Halla, N., Boucherit, K., Zeragui, B., Djelti, A., Belkhedim, Z., Hassani, R., et al. (2020). Polyphenols content and antimicrobial, antioxidant and hemolytic activities of essential oils from four selected medicinal plants growing in Algeria. *Biology, Medicine & Natural Product Chemistry*, 9, 65–75.

Hassan, T. H., Badr, M. A., Karam, N. A., Zkaria, M., El Saadany, H. F., Rahman, D. M. A., ... & Selim, A. M. (2016). Impact of iron deficiency anemia on the function of the immune system in children. *Medicine*, 95(47), e5395.

Hefferon, K. (2012). *Let thy food be thy medicine: Plants and modern medicine*. Oxford University Press.

Herber, R. F. M., & Stoeppler, M. (1994). *Trace element analysis in biological specimens*. Elsevier.

Houmani, M., Houmani, Z., & Skoula, M. (2004). Intérêt de *Artemisia herba-alba* Asso dans l'alimentation du bétail des steppes algériennes. *Acta Botanica Gallica*, 151(2), 165–172.

Huda, W., & Abrahams, R. B. (2015). Radiographic techniques, contrast, and noise in X-ray imaging. *AJR*, 204, W126–W131.

Huda, W., et al. (2002). How do radiographic techniques affect image quality and patient doses in CT? *Seminars in Ultrasound, CT, and MRI*, 23(5), 411–422.

## **I – J**

Idm'hand, E., Msanda, F., & Cherifi, K. (2020). Medicinal uses, phytochemistry and pharmacology of *Ammodaucus leucotrichus*. *Clinical Phytoscience*, 6(1), 6.

Järup, L. (2003). Hazards of heavy metal contamination. *British Medical Bulletin*, 68(1), 167–182.

Jomova, K., Makova, M., Alomar, S. Y., Alwasel, S. H., Nepovimova, E., Kuca, K., & Valko, M. (2022). Essential metals in health and disease. *Chemico-Biological Interactions*, 110173.

## **K**

Karunamoorthi, K., Jegajeevanram, K., Vijayalakshmi, J., & Mengistie, E. (2013). Traditional medicinal plants: A source of phytotherapeutic modality in resource-constrained health care settings. *Journal of Evidence-Based Complementary & Alternative Medicine*, 18(1), 67–74.

Kaur, R., Kaur, J., Mahajan, J., Kumar, R., & Arora, S. (2014). Oxidative stress—Implications, source and its prevention. *Environmental Science and Pollution Research*, 21(3), 1599–1613.

Kemi, V. E., Karkkainen, M. U. M., Rita, H. J., Laaksonen, M. M., Outila, T. A., & Lamberg-Allardt, C. J. E. (2010). Low calcium:phosphorus ratio in habitual diets affects serum parathyroid hormone concentration and calcium metabolism in healthy women with adequate calcium intake. *British Journal of Nutrition*, 103(4), 561–568.

- Keshavarzi, B., Hassanaghaei, M., Moore, F., Rastegari Mehr, M., Soltanian, S., Lahijanzadeh, A. R., & Sorooshian, A. (2018). Heavy metal contamination and health risk assessment in three commercial fish species in the Persian Gulf. *Marine Pollution Bulletin*, 129, 245–252.  
[<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.02.032>](<https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2018.02.032>)
- Koletzko, B., Baker, S., Cleghorn, G., Neto, U. F., Gopalan, S., Hernell, O., ... & Zong-Yi, D. (2005). Global standard for the composition of infant formula: Recommendations of an ESPGHAN coordinated international expert group. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, 41(5), 584–599.
- Kong, D., Li, X., Yao, J., He, Y., Luo, J., & Yang, M. (2020). Health risk assessment and bioaccessibility of toxic elements in edible and medicinal plants under different consumption methods. *Microchemical Journal*, 159, 105577.
- Kumar, K. S., Ganesan, K., & Subba Rao, P. V. (2008). Antioxidant potential of solvent extracts of *Kappaphycus alvarezii* (Doty) Doty—An edible seaweed. *Food Chemistry*, 107, 289–295.
- Kuriakose, A., & Kurup, M. R. P. (2008). Synthesis and spectral characterization of some novel metal chelates of bis(2,6-diformyl-4-methylphenol)propylenediimine. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 71(1), 67–75.

## **L**

- Lakušić, B., & Ristić, M. (2015). Essential oil variation in natural populations of *Rosmarinus officinalis* L. in Montenegro. *Chemistry and Biodiversity*, 12, 1614–1623.
- Lasisi, A. A., Ejelonu, B. C., Nwosu, F. O., Olayiwola, M. A., & Yusuff, A. A. (2006). Heavy metals and macronutrients content in selected herbal plants of South-Western Nigeria. (Journal name missing – fournir la revue si tu veux que *أكملة بصيغة* APA)
- Louail, Z., Kameli, A., Benabdelkader, T., Bouti, K., Hamza, K., & Krimat, S. (2016). Antimicrobial and antioxidant activity of essential oil of *Ammodaucus leucotrichus* Coss. & Dur. seeds. *Journal of Materials and Environmental Science*, 7(7), 2328–2334.

## **M**

- Mahler, J. M., Comber, H. J., Wittert, G. A., & Hensley, M. J. (1999). Metabolic bone disease in chronic renal failure. *Australian Prescriber*, 22(3), 63–68.
- Majidano, S. A., Memon, S. Q., & Khaskheli, G. B. (2010). Study of heavy metals in *Rosmarinus officinalis* leaves. *World Applied Sciences Journal*, 8, 3–8.
- Mamedov, N., & Craker, L. E. (2001). Medicinal plants used for the treatment of bronchial asthma in Russia and Central Asia. *Journal of Herbs, Spices & Medicinal Plants*, 8(2–3), 91–117.

Matsuura, N., & Sato, K. (2009). A study of non-matrix effects on the determination of rare earth elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 393, 721–728.

Medoua, G. N., & Oldewage-Theron, W. H. (2014). Nutritional value and antioxidant capacity of lunch meals consumed by elderly people in Sharpeville, South Africa. *Food Chemistry*, 148, 37–41.

Merten, C. (2013). Selenium levels in food: distribution and risk assessment. *EFSA Supporting Publications*, 10(6), 476E.

Miloradovic, Z., Trifkovic, J., Agbaba, J., Nikolic, N., Tasic, M., & Andric, M. (2015). Development and validation of HPLC method for determination of lidocaine and prilocaine in pharmaceutical formulations. *Hemijaska Industrija*, 69, 11–18.

Mohammad, M. K., Zhou, Z., Cave, M., Barve, A., & McClain, C. J. (2012). Zinc and liver disease. *Nutrition in Clinical Practice*, 27(1), 8–20.

Mohamed, A. E. H., & Sayed, A. A. (2011). Evaluation of the chemical composition and nutritional value of selected wild plants growing in Libya. *Italian Journal of Food Science*, 23, 34–42.

Moradi, A., Amoozegar, M. A., & Safahieh, A. (2012). Evaluation of the nutritional value and antibacterial activity of *Artemisia absinthium* extract. *Iranian Journal of Pharmaceutical Research*, 11(3), 897–903.

Mosihuzzaman, M., & Choudhary, M. I. (2008). Protocols on safety, efficacy, standardization, and documentation of herbal medicine. *Pure and Applied Chemistry*, 80, 2195–2230.

Moussaoui, A., & Haba, H. (2013). Phytochemical and biological properties of medicinal plants used against diabetes in Algeria: a review. *Journal of Medicinal Plants Research*, 7(36), 2627–2636.

## N

Ngo, L. T., Okogun, J. I., & Folk, W. R. (2013). 21st century natural product research and drug development and traditional medicines. *Natural Product Reports*, 30(4), 584–592.

Nieman, D. C., Butterworth, D. E., Nieman, C. N., Lee, K. E., Lee, R. D., & Stumbo, P. J. (1992). Comparison of six microcomputer dietary analysis systems with the USDA Nutrient Data Base for Standard Reference. *Journal of the American Dietetic Association*, 92(1), 48–58.

No, A. M. C. T. B., & Analytical Methods Committee. (2016). z-Scores and other scores in chemical proficiency testing—their meanings, and some common misconceptions. *Analytical Methods*, 8(28), 5553–5555.

Noumi, E., & Yomi, A. (2001). Medicinal plants used for intestinal diseases in Mbamayo Region, Central Province, Cameroon. *Fitoterapia*, 72(3), 246–254.

Nundkumar, N., & Ojewole, J. A. O. (2002). Studies on the antiplasmodial properties of *Artemisia afra* and *Artemisia annua* extracts in experimental animals. *Phytotherapy Research*, 16(5), 471–473.

## O

Oloyede, O. I. (2005). Chemical profile of unripe pulp of *Carica papaya*. *Pakistan Journal of Nutrition*, 4(6), 379–381.

Orhan, I. E., Belhattab, R., Şenol, F. S., Demirci, B., Demirci, F., & Baser, K. H. C. (2010). Profiling of in vitro neurobiological effects and essential oil composition of *Artemisia absinthium* L. from Algeria. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 309–315.

Özcan, M. M., & Chalchat, J. C. (2008). Chemical composition and antifungal effect of anise (*Pimpinella anisum* L.) fruit oil at ripening stage. *Annals of Microbiology*, 58(4), 681–686.

## P

Parekh, J., & Chanda, S. (2007). Antibacterial and phytochemical studies on twelve species of Indian medicinal plants. *African Journal of Biomedical Research*, 10, 175–181.

Patel, D. K., Kumar, R., Laloo, D., & Hemalatha, S. (2012). Evaluation of phytochemical and antioxidant activities of the different fractions of *Hybanthus enneaspermus* (Linn) F. Muell. *Asian Pacific Journal of Tropical Medicine*, 5(11), 785–789.

Prakash, V., Noronha, S., & Pall, M. (2020). Medicinal plants for women's healthcare in Indian Himalayas: Ethnobotanical and scientific validation. *Journal of Ethnopharmacology*, 259, 112974.

Prashar, A., Locke, I. C., & Evans, C. S. (2006). Cytotoxicity of clove (*Syzygium aromaticum*) oil and its major components to human skin cells. *Cell Proliferation*, 39(4), 241–248.

## Q

Qnais, E. Y., Abu-Dieyeh, M., Abdulla, F. A., & Abdalla, S. S. (2012). The antinociceptive and anti-inflammatory effects of *Salvia officinalis* leaf aqueous and butanol extracts. *Pharmaceutical Biology*, 50(9), 1201–1210.

## R

Rajesh, K. S., Harish Nayaka, M. A., Manohar, M. P., Pavithra, K. L., Swetha, S., & Rekha, P. D. (2014). Elemental analysis of medicinal plants used in the treatment of tuberculosis by PIXE technique. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 332, 112–116.



Rajkumar, V., & Manasa, K. (2017). Extraction, chemical composition and evaluation of antibacterial activity of *Rosmarinus officinalis* leaves. *African Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 11(30), 366–374.

Rajurkar, N. S., & Pardeshi, B. M. (1997). Analysis of some herbal plants from India used in the control of diabetes mellitus by NAA and AAS techniques. *Applied Radiation and Isotopes*, 48(8), 1059–1062.

Ramadan, G., El-Beih, N. M., Zahra, M. M., & Nofal, S. M. (2013). Evaluation of the antioxidant and hepatoprotective effects of *Rosmarinus officinalis* in rats treated with dimethylnitrosamine. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 3(10), 722–726.

Rather, I. A., Choi, S. B., Kim, J. H., & Lim, J. (2017). The potential role of zinc supplementation in the treatment of metabolic syndrome and its components: a systematic review. *Nutrients*, 9(11), 1153.

Roohani, N., Hurrell, R., Kelishadi, R., & Schulin, R. (2013). Zinc and its importance for human health: An integrative review. *Journal of Research in Medical Sciences*, 18(2), 144–

## **S**

Sadowska, U., Biaduń, E., Więckowska-Szakiel, M., Anuszevska, E. L., & Koceva-Chyła, A. (2014). Antioxidant activity of *Rosmarinus officinalis* extracts determined by four different methods. *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, 6(10), 451–456.

Sahu, D. K., Borkar, M. A., & Chandewar, A. V. (2011). In vitro anthelmintic activity of *Artemisia vulgaris* leaves extract. *International Journal of PharmTech Research*, 3(1), 119–121.

Saikia, S. P., & Lama, A. (2013). A comparative study of the essential oils of *Rosmarinus officinalis* L. grown in three different locations of India. *Industrial Crops and Products*, 44, 264–266.

Sallam, A. S., Tanaka, K., & Mukai, Y. (2008). Antioxidant activity of essential oils and extracts of five plant species from Egypt. *Journal of Food Lipids*, 15(4), 501–513.

Salem, H. B., Makkar, H. P. S., & Nefzaoui, A. (2003). Nutritive evaluation of some browse species. *Animal Feed Science and Technology*, 104(1–4), 173–178.

Salehi, B., Upadhyay, S., Erdogan Orhan, I., Kumar Jugran, A., Vieira, M. L., Sharopov, F., & Devkota, H. P. (2018). Therapeutic potential of  $\alpha$ - and  $\beta$ -pinene: A miracle gift of nature. *Biomolecules*, 9(3), 738.

Saletovic, M., Hodzic, Z., Banjanin, B., & Kesic, A. (2011). Bioavailability of microelements (Cu, Zn, Mn) in medicinal plants. *HealthMED*, 5(5), 1358–1364.

Sanchez-Moreno, C., Larrauri, J. A., & Saura-Calixto, F. (1998). A procedure to measure the antiradical efficiency of polyphenols. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76(2), 270–276.

Sangetha, S., Zuraini, Z., Suryani, S., & Sasidharan, S. (2008). In vitro antibacterial activity and cytotoxicity of *Coriandrum sativum* leaf juice. *Fitoterapia*, 79(3), 197–200.

Sawut, R., Kasim, N., Maihemuti, B., Hu, L., Abliz, A., Abdujappar, A., & Kurban, M. (2018). Pollution characteristics and health risk assessment of heavy metals in the vegetable bases of northwest China. *Science of the Total Environment*, 642, 864–878.

Sax, L. (2001). The Institute of Medicine's "dietary reference intake" for phosphorus: A critical perspective. *Journal of the American College of Nutrition*, 20(4), 271–278.

Schmid, B., & Weidmann, M. (2008). Rosmarinic acid from the herbal drug *Rosmarinus officinalis* L. stimulates skeletal muscle cell differentiation and attenuates myostatin expression. *Journal of Natural Products*, 71(8), 1459–1463.

Senatore, F., Formisano, C., & Rigano, D. (2013). Phytochemical composition of *Artemisia arborescens* essential oils from two Sardinian populations. *Natural Product Research*, 27(21), 1955–1960.

Sevik, H., Ozel, H. B., Cetin, M., Özel, H. U., & Erdem, T. (2019). Determination of changes in heavy metal accumulation depending on plant species, plant organism, and traffic density in some landscape plants. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 12(2), 189–195.

Shabbir, A. (2012). *Rhazya stricta* Decne: A phytochemical and pharmacological review. *Journal of Pharmacy and Bioallied Sciences*, 4(2), 130–138.

Shahat, A. A., Pieters, L., Apers, S., Nazeif, N. M., Abdel-Azim, N. S., Berghe, D. V., & Vlietinck, A. J. (2001). Chemical and biological investigations on *Zizyphus spina-christi* L. *Phytotherapy Research*, 15(7), 593–597.

Shanmugapriya, B., Saravana, P. S., & Rekha, R. (2012). Antibacterial activity of essential oil extracted from *Rosmarinus officinalis* leaves and comparison with commercial antibiotics. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*, 46(3), 248–252.

Seddiek, S. A., Ali, M. M., Khater, H. F., & El-Shorbagy, M. M. (2011). Anthelmintic activity of the white wormwood, *Artemisia herba-alba*, against *Heterakis gallinarum* infecting turkey poults. *Journal of Medicinal Plants Research*, 5(16), 3946–3957.

Sekkoum, K., Cheriti, A., Taleb, S., Bourmita, Y., & Belboukhari, N. (2011). Traditional phytotherapy for urinary diseases in Béchar district (South-West of Algeria). *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 10(8), 2616–2622.

Singh, R. K., Chandra, R., & Kumar, S. (2007). Cytotoxic and mutagenic potential of rosemary oil in mammalian cells. *Food and Chemical Toxicology*, 45(9), 1714–1718.

Son, I. K., Han, H. J., Kim, Y. J., & Han, S. H. (2013). Cytotoxic effects of volatile oil from *Zanthoxylum schinifolium* on human tumor cells. *BMC Complementary and Alternative Medicine*, 13(1), 13.

Soetan, K. O., Olaiya, C. O., & Oyewole, O. E. (2010). The importance of mineral elements for humans, domestic animals and plants: A review. *African Journal of Food Science*, 4(5), 200–222.

Stanojević, L. P., Stanojević, J. S., Cvetković, D. J., & Danilović, B. R. (2010). Chemical composition, antioxidant and antimicrobial activity of rosemary essential oil (*Rosmarinus officinalis* L.). *Botanica Serbica*, 34(2), 127–133.

Standing Committee on the Scientific Evaluation of Dietary Reference Intakes. (2001). *Dietary Reference Intakes: Applications in Dietary Assessment*.

Sułkowska-Ziaja, K., Muszyńska, B., Gawlik-Dziki, U., & Zając, A. (2012). Biological activities and chemical composition of fruiting bodies and mycelial cultures of *Clitocybe odora*. *Molecules*, 17(8), 9007–9017.

Sultana, B., Anwar, F., & Przybylski, R. (2007). Antioxidant activity of phenolic components in barks of *Azadirachta indica*, *Terminalia arjuna*, *Acacia nilotica*, and *Eugenia jambolana*. *Food Chemistry*, 104(3), 1106–1114.

Sun, L., Lin, J., Li, Z., Li, C., & Sun, Y. (2012). Biodegradation of crude oil by immobilized *Candida tropicalis* in marine environment. *Marine Pollution Bulletin*, 64(6), 1094–1098.

## T

Tavares, W. R., Rodrigues, P. A., & Pinto, S. C. (2003). Effect of *Rosmarinus officinalis* essential oil on the antioxidant system of rat liver mitochondria. *Food Chemistry*, 83(2), 231–237.

Tepe, B., Sokmen, M., Akpulat, H. A., & Daferera, D. (2005). Antioxidant activities of the essential oil and various extracts of *Nepeta flavida* Hub.-Mor. from Turkey. *Food Chemistry*, 91(3), 467–473.

Thalhammer, T., Hauser-Kronberger, C., & Schindl, M. (2001). Hypoxia-inducible factor 1 alpha is up-regulated in the mTOR-dependent response to hypoxia and aryl hydrocarbon receptor ligands in mammalian cells. *Biochemical Journal*, 354(2), 413–420.

Thorsson, F., & Bergström, J. (2007). Effects of long-term exposure to dimethyl sulfoxide on kidney function in female mice. *International Journal of Toxicology*, 26(1), 61–67.

## V

Valdés, A., García-Carmona, F., & Peña, F. (2015). Biochemical characterization of a flavoprotein monooxygenase from *Rosmarinus officinalis* L. *Plant Physiology and Biochemistry*, 97, 106–113.

Vanholder, R. C. (2002). Review on uremic toxins: Classification, concentration and interindividual variability. *Journal of the American Society of Nephrology*, 13, 521A.

Vardi, N., Parlakpınar, H., & Ozturk, F. (2009). Protective effect of beta-carotene on methotrexate-induced oxidative liver damage. *Toxicologic Pathology*, 37(3), 345–352.

Varma, S. R., & Jayasree, P. R. (2015). Hepatoprotective effect of *Rosmarinus officinalis* on liver damage induced by CCl<sub>4</sub> in rats. *International Journal of Pharma and Bio Sciences*, 6(2), 842–849.

Verdeguer, M., Blázquez, M. A., & Boira, H. (2009). Phytotoxic effects of *Lantana camara*, *Eucalyptus camaldulensis*, and *Rosmarinus officinalis* essential oils in weeds. *Allelopathy Journal*, 23(2), 253–264.

Viuda-Martos, M., Ruiz-Navajas, Y., & Fernandez-Lopez, J. (2007). Antioxidant properties of the essential oils of five spice plants widely used in the Mediterranean diet. *Flavour and Fragrance Journal*, 22(4), 342–346.

Vuuren, S. F., & Viljoen, A. M. (2007). Antimicrobial activity of limonene enantiomers and 1,8-cineole alone and in combination. *Flavour and Fragrance Journal*, 22(6), 540–544.

## **W**

Wannes, W. A., Mhamdi, B., Sriti, J., Jebali, J., Ouchikh, O., Hamdaoui, G., & Marzouk, B. (2010). Antioxidant activities of the essential oils and methanol extracts from three wild Tunisian *Rosmarinus officinalis* L. populations. *Industrial Crops and Products*, 32(3), 331–337.

Wojdyło, A., Oszmiański, J., & Czemerys, R. (2007). Antioxidant activity and phenolic compounds in 32 selected herbs. *Food Chemistry*, 105(3), 940–949.

Wojtasik, A., & Nowak, R. (2006). Chemical composition and antioxidant activity of the essential oils from roots and leaves of *Rhodiola rosea* L. cultivated in vitro. *Planta Medica*, 72(8), 772–776.

Wong, S. M., Arora, A., & Skelton, B. W. (2008). A cobalt complex with the multidentate ligand TPA as an effective catalyst for aerobic oxidation of alcohols. *Dalton Transactions*, (37), 5099–5108.

Wright, S. C., Maree, J. E., & Sibanyoni, M. (2007). Common household practices in the treatment of water used for washing fruits and vegetables in rural South Africa. *Water SA*, 33(1), 111–116.

## **X**

Xiao, J., & Chen, H. (2012). A comprehensive review of the chemical constituents and pharmacological activities of *Artemisia absinthium* L. *Food Chemistry*, 132(4), 2155–2168.

## **Y**

Yahya, S. M., Alhajri, N., & Gibbon, S. (2008). Antimicrobial activity of resveratrol and some of its derivatives against drug-resistant *Staphylococcus aureus*. *Journal of Medicinal Food*, 11(2), 343–348.

Yassa, N., & Rezaei-Chiyaneh, E. (2009). Essential oil composition and antioxidant activity of *Thymus kotschyanus* and *Thymus persicus* from Iran. *Natural Product Research*, 23(8), 683–692.

Yildirim, B. A., Yildirim, S., & Karaboz, I. (2010). Antioxidant activity of *Rosmarinus officinalis* L. essential oil and methanol extract. *Food Chemistry*, 123(3), 588–594.

Yruela, I. (2013). Transition metals in plant photosynthesis. *Metallomics*, 5(9), 1090–1109.

## **Z**

Zaidi, S., & Crow, S. A. (2005). Biodegradation of methyl t-butyl ether (MTBE) by a pure bacterial culture. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 55(3), 183–187.

Zeng, G. M., Chen, Y., & Liu, H. L. (2008). Effects of substrate concentration on the performance of a hybrid membrane bioreactor. *Journal of Hazardous Materials*, 153(1–2), 509–515.

Zhang, W., & Luo, J. (2008). Cytotoxicity and DNA binding of [Cu(sal)(phen)(OH<sub>2</sub>)]NO<sub>3</sub>, a copper(II) complex with salicylate and 1,10-phenanthroline ligands. *Journal of Inorganic Biochemistry*, 102(8), 1552–1559.

Ziaei, H., Mehraban, F., & Marzban, L. (2014). The effect of dietary rosemary on lipid oxidation, immune response, and growth performance of common carp (*Cyprinus carpio*) fingerlings. *Iranian Journal of Fisheries Sciences*, 13(1), 188–199.

Zubair, M., Rizwan, K., Rashid, U., Saeed, M. A., & Mukhtar, M. (2012). Antimicrobial potential of various extracts and fractions of *Ricinus communis* L. *Journal of Medicinal Plants Research*, 6(16), 3114–3118.

Zwolan, A., & Winiarska-Mieczan, A. (2017). Effect of calcium and phosphorus supplementation on the antioxidant status and lipid peroxidation of rats fed a high-fat diet. *Biological Trace Element Research*, 175(2), 333–340.

Zygadło, J. A., Grosso, N. R., & Avancini, C. (1994). Composition and antibacterial activity of essential oils from *Tagetes minuta* and *T. filifolia*. *Flavour and Fragrance Journal*, 9(5), 219–222.

Zygmunt, B., & Namieśnik, J. (2003). Chromatographic techniques for determination of haloacetic acids in water. *Journal of Chromatography A*, 997(1–2), 201–215.

**CHAPITRE 4 :**

**ÉVALUATION DE LA TENEUR EN  
MÉTAUX LOURDS TOXIQUES DE  
CERTAINES ÉPICES ET  
ÉVALUATION DES  
RISQUES POUR LA SANTÉ HUMAINE  
DANS TROIS RÉGIONS  
DIFFÉRENTES (BÉCHAR, NAÂMA,  
ADRAR) SITUÉES EN SUD-OUEST  
ALGÉRIE.**

## 1. INTRODUCTION

L'utilisation des épices remonte à l'Antiquité. Des fouilles archéologiques ont révélé que les hommes préhistoriques utilisaient les feuilles de certaines plantes pour rehausser la saveur des aliments à moitié cuits qu'ils consommaient. Les épices sont mentionnées dans le quaran, par exemple gingembre, l'ail. .... Il a également été mentionné également qu'en l'an 1000 av. J.-C., la reine de Saba a rendu visite au roi Salomon et lui a offert d'or, de nombreuses épices et des pierres précieuses" ([www.chaddsfordhistory.org](http://www.chaddsfordhistory.org)).

Une épice est une graine, un fruit, une racine, une écorce ou une substance végétative séchée, utilisée en quantités nutritionnellement insignifiantes comme additif alimentaire dans le but de donner de la saveur, et parfois comme conservateur en tuant ou en prévenant la croissance de bactéries nuisibles (Adamson, 2004). Beaucoup de ces substances sont également utilisées à d'autres fins, telles que la médecine, les cosmétiques, la parfumerie ou la consommation comme légumes. Par exemple, le curcuma est également utilisé comme conservateur ; la réglisse comme médicament, l'ail comme légume (Dalby, 2000).

Bien que le terme "épice" puisse être utilisé pour inclure les herbes, la distinction entre les herbes et les épices peut être décrite comme suit : en cuisine, les épices sont distinguées des herbes, qui sont des parties de plantes feuillues et vertes utilisées à des fins de saveur (Bender et Bender, 2005). Les herbes, telles que le basilic ou l'origan, peuvent être utilisées fraîches et sont souvent hachées en petits morceaux. Les épices, en revanche, sont séchées et souvent moulues ou râpées en poudre. Les petites graines, telles que les graines de fenouil et de moutarde, sont utilisées à la fois entières et sous forme de poudre.

Aujourd'hui, les gens sont de plus en plus intéressés par le plaisir des épices et des herbes pour leurs bienfaits sur la santé. À mesure que la recherche progresse, de plus en plus de preuves viennent étayer certaines des informations anecdotiques transmises par nos ancêtres. Il y a des milliers d'années, nos ancêtres chasseurs/cueilleurs ont été contraints de s'adapter à une large gamme de conditions climatiques et environnementales. Ainsi, avant le développement des sociétés agraires, les humains consommaient une grande variété d'espèces végétales. Certaines de ces plantes contenaient les macro et micronutriments de base nécessaires à la survie (glucides, lipides, protéines, vitamines et minéraux) (TASGIN, E. 2017). Bon nombre de ces plantes au goût piquant, au goût plus prononcé et aux couleurs riches contenaient également une gamme de "composés non nutritifs" qui avaient des bienfaits considérables sur la santé.

### 1.1. Conventionnel classification des épices

Une classification conventionnelle des épices est basée sur le degré de saveur : épices piquantes, épices douces, épices aromatiques, herbes et légumes aromatiques, épices aromatiques, herbes et légumes aromatiques.

**Tableau (IV-1)** Classification des épices

<b>classement</b>	<b>épices</b>
<b>Épices fortes</b>	<i>Capsicum</i> (piments), poivre de Cayenne, poivres noir et blanc, gingembre, moutarde.
<b>Épices douces</b>	Paprika coriandre.
<b>Épices aromatiques</b>	Piment de la Jamaïque (pimenta), cardamome, casse, cannelle, clou de girofle, cumin, aneth, fenouil, fenugrec, macis et noix de muscade.
<b>Herbesatiques</b>	Basilic, laurier, feuilles d'aneth, marjolaine, estragon, thym.
<b>Légumes aromatiques</b>	Oignon, ail, échalote, céleri.

**Tableau (IV-2) :** Parties de la plante utilisée comme épices

<b>Partie du plant</b>	<b>Plantes à épices</b>
<b>Arille</b>	Macis de muscade
<b>Écorce</b>	Cassia, cannelle
<b>Baies</b>	Piment de la Jamaïque, poivre noir, piment
<b>Rhizome</b>	Gingembre, curcuma
<b>Feuille</b>	Basilic, feuille de laurier, menthe, marjolaine, sauge, feuille de curry
<b>Noyau</b>	Muscade
<b>Bourgeons</b>	Clou de girofle
<b>Bulbes</b>	Oignon, ail, poireau
<b>Pistil</b>	Safran
<b>Racines</b>	Angélique, raifort
<b>Graines</b>	Ajowan, anis, carvi, céleri, coriandre, aneth, fenouil, fenugrec, moutarde, graine de pavot
<b>Latex</b>	Asafoetida

### 1.2. Les types d'épices

Il existe de nombreux types d'épices, certaines très courantes et d'autres non. Ce sont l'oignon, le gingembre, l'ail, les clous de girofle, la cannelle, le romarin, le thym, la marjolaine, le poivre, le poivre noir, l'olive, la lime, la muscade, le curry, la pimente de la Jamaïque, l'amande, le curcuma, l'origan, la sauge, la mélisse, la menthe poivrée, l'aneth et la coriandre, etc. (Muggeridge, M. (2001))

### 1.3. Utilisation des épices

Les épices jouent un rôle considérable dans notre mode de vie, en tant qu'ingrédients alimentaires, médicinaux, parfumés, cosmétiques, colorants et également en tant que plantes de jardin. Les épices sont utilisées dans les aliments pour apporter de la saveur, de la force et



de la couleur. Elles possèdent également des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes, pharmaceutiques et nutritionnelles. En plus des effets directs connus, l'utilisation de ces plantes peut également entraîner des effets secondaires complexes tels que la réduction du sel et du sucre, l'amélioration de la texture et la prévention de l'altération des aliments. Les effets de base des épices lorsqu'elles sont utilisées en cuisine et en confiserie peuvent être aromatisants, désodorisants/camouflants, piquants et colorants (Tableau IV-4). Elles sont également utilisées pour rendre les aliments et les confiseries plus appétissants et savoureux. Certaines épices, comme le curcuma et le paprika, sont utilisées davantage pour apporter une couleur attrayante que pour améliorer le goût. Les principaux composants colorants des épices sont indiqués dans le Tableau (IV-5). Grâce à leurs propriétés antioxydantes et antimicrobiennes, les épices ont un double fonction - en plus d'apporter de la saveur et du goût, elles jouent un rôle majeur dans la conservation des aliments en retardant leur altération. De nombreuses herbes et épices sont utilisées depuis l'Antiquité dans les cosmétiques, la parfumerie et les soins de beauté et corporels. Les industries des produits de toilette et connexes utilisent des épices, des herbes et leurs huiles parfumées pour la fabrication de savons, de dentifrices, de masques faciaux, de lotions, de sachets de fraîcheur, d'eaux de toilette et d'huiles capillaires. Elles sont des ingrédients essentiels dans les soins de beauté en tant qu'agents nettoyants, infusions, toniques pour la peau, hydratants, lotions pour les yeux, huiles de bain, shampoings et revitalisants capillaires, crèmes cosmétiques, lotions antiseptiques et anti-tan, amélioration du teint et purification du sang (**Pamela, 1987 ; Ravindran et al., 2002 ; Kunnumakkara, A. B. et al 2009**).

**Tableau (IV-3) : Utilisations de base des herbes et des épices (Ravindran et al. (2002))**

<b>Fonction de base</b>	<b>Fonction majeure</b>	<b>Sous-fonction</b>
<b>Arôme</b>	Persil, cannelle, piment de la Jamaïque, aneth, menthe, estragon, cumin, marjolaine, badiane, basilic, anis, macis, muscade, fenouil, sésame, vanille, fenugrec, cardamome, céleri.	Ail, oignon, laurier, clou de girofle, thym, romarin, cumin, sauge, sarriette, coriandre, poivre, origan, raifort, poivre japonais, safran, gingembre, poireau, moutarde.
<b>Désodorisation/masquage</b>	Ail, sarriette, laurier, clou de girofle, poireau, thym, romarin, cumin, sauge, origan, oignon, coriandre	
<b>Piquant</b>	Ail, sarriette, laurier, clou de girofle, poireau, thym, romarin, cumin, sauge, origan, oignon, coriandre, piment japonais, moutarde, gingembre, raifort, piment rouge, poivre.	Persil, poivre, quatre-épices, menthe, estragon, cumin, anis étoilé, macis, fenouil, sésame, cardamome, moutarde, cannelle, vanille, raifort, poivre japonais, muscade, gingembre.
<b>Coloration</b>	Paprika, curcuma, safran	

**Tableau (IV-4) : Composants colorants des épices (Ravindran et al. (2002).**

<b>Teinte</b>	<b>Composant de couleur</b>	<b>Épices</b>
<b>Rouge</b>	Cryptoxanthine	Paprika, poivre rouge
<b>Orange rougeâtre</b>	$\beta$ -carotène	Piment rouge, moutarde, paprika, safran
<b>Jaune</b>	Zéaxanthine	Paprika
<b>Persil orange</b>	Violaxanthine	poivre doux
<b>Rouge foncé</b>	Lutin, Capsanthine, Crocétine	Paprika, persil, poivre rouge, Safran
<b>Jaune orangé</b>	Crocin	Safran
<b>Flavonoïdes</b>	jaune	Gingembre
<b>Curcumine</b>	jaune orangé	Curcuma

### 1.3.1. Utilisations médicinales

Les herbes et les épices ont été un élément essentiel des soins de santé à travers les âges, dans toutes les cultures. Elles sont préparées de différentes manières pour extraire leurs principes actifs, tant pour un usage interne qu'externe. Il existe plusieurs systèmes de médecine à base de plantes, parmi lesquels les plus importants sont les systèmes chinois et indiens (ayurvédiques) de médecine. Toutes les épices ont des propriétés médicinales et sont largement utilisées dans les systèmes de médecine indigènes. Les extraits d'herbes et d'épices sont utilisés sous forme d'infusions, de décoctions, de macérations, de teintures, d'extraits fluides, de tisanes, de jus, de sirops, de cataplasmes, de compresses, d'huiles, de pommades et de poudres (Sachan, A. K., et al. 2018 ).

### 1.4. Caractéristiques des épices sélectionnées et leur importance pour le consommateur

#### 1.4.1 Cannelle (*Cinnamomum spp.*) - Caractéristiques, propriétés, utilisation

La cannelle, après le poivre, est l'une des épices les plus largement utilisées dans le monde. La cannelle (*Cinnamomum Scheffer*) appartient à la famille des Lauracées, qui compte plus de 200 espèces. Les arbres à cannelle sont des arbres persistants qui poussent dans des climats tropicaux dans des pays tels que l'Inde, l'Indonésie, les Philippines, le Sri Lanka, le Myanmar, le Vietnam et la Chine. Cependant, parmi ceux-ci, seules quelques-unes ont une signification unique en médecine, en cosmétologie et en tant qu'épice (Tableau IV-5).

**Tableau(IV-5) : Principales variétés de cannelle à usage médicinal et aromatique.**

Terme Systématique	Synonyme	Terme Commun	Occurrence	Source
<i>Cinnamomum verum</i> J. Presl	<i>Cinnamomum zeylanicum</i> Blume	Cannelle de Ceylan Cannelle vraie	Sri Lanka	Weerasekera et al., 2021
<i>Cinnamomum cassia</i> (L.) J.Presl	<i>Cinnamomum aromaticum</i> Ness	Chinois cannelle	Chine, Asie du Nord-Est	Zhang, J. et al., 2017
<i>Cinnamomum burmannii</i> (Nees & T.Nees) Blume	-----	indonésienne cannelle Cannelle de Java	Indonésie, Vietnam, Philippines	Al-Dhubiab 2012
<i>Cinnamomum tamala</i> (Buch.-Ham.) T.Ness & C.H. Eberm.	<i>Cinnamomum albiflorum</i> Ness <i>Cinnamomum lindleyi</i> Lukman <i>Laurus tamala</i> Buch.-Ham.	Cassia indienne  Laurier indien  Tejpatta	Inde, Népal, Bhoutan, Chine	Tiwari, S.; Talreja, S. 2020
<i>Cinnamomum loureiroi</i> Ness	Cannelle de Saigon <i>Cannelle vietnamienne</i>	Cannelle de Saigon Cannelle vietnamienne	vietnam	Kumar, S. et al., 2019

Les espèces d'arbres à cannelle se distinguent par les caractéristiques morphologiques des feuilles, telles que la forme, la couleur, la taille et les nervures. D'autres caractéristiques distinctives des arbres à cannelle sont les caractéristiques morphologiques des fleurs, des fruits et de l'écorce. Les propriétés de la cannelle sont principalement dues à la composition des fleurs, des fruits, des feuilles et de l'écorce. La partie la plus précieuse de la cannelle en raison de ses propriétés curatives uniques est l'écorce de *C. verum J. Presl* (synonyme de *C. zeylanicum* Blume) (Weerasekera et al., 2021). L'écorce de *C. verum J. Presl* est fine, plus douce que celle des autres arbres à cannelle, papier et s'enroule vers l'intérieur des deux côtés, tandis que l'écorce de *C. cassia L.* est dure, plus épaisse et s'enroule seulement d'un côté, voir Figure (IV-1). Les différentes espèces d'écorce de cannelle ont également une couleur, un arôme, une tendreté et un goût différents.

(a)



(b)



**Figure (IV-1) : Écorce de cannelle (a) *C. verum J. Presl* et (b) *C. cassia L.* Source : (<https://www.britannica.com/plant/cinnamon>).**

**Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.**

Les propriétés médicinales et épicées de l'écorce de cannelle *C. verum* J. Presl résultent principalement de sa composition. De plus, la cannelle de Ceylan est plus chère en raison de sa composition chimique, de sa haute qualité, de ses bienfaits pour la santé et des faibles quantités de coumarine qu'elle contient, cette dernière étant présente en concentrations plus élevées dans la cannelle de Cassia. Le Tableau (IV-6) présente la composition de l'écorce de deux arbres de cannelle populaires.

**Tableau (IV-6) :** Composition fondamentale de l'écorce de *Cinnamomum verum* J. Presl et de *Cinnamomum cassia* L (Suriyagoda, L et al 2021)

<b>Cannelle</b>	<b>Composition</b>
<i>Cinnamomum verum</i>	cinnamaldéhyde 1,99% (1,49-3,20%), cinnamylacétate, alcool de cannelle 0,043% (nd-0,083%), eugénol, coumarine (nd-0,004%).
<i>Cinnamomum cassia</i>	cinnamaldéhyde (0,005-9,383%), acide cinnamique (0,001-0,191%), alcool cinnamyl (0,001-0,177%), acétate de cinnamamyle, alcool de cannelle, eugénol, coumarine 0,001-1,218% (jusqu'à 5%).

Un certain nombre de composés présents dans la cannelle tels que les aldéhydes, les alcools, les acides, les esters, les terpènes et autres en font un agent aromatisant utilisé dans les assaisonnements, les sauces, les pâtisseries et les sucreries, les boissons, les plats de viande, les céréales, les chewing-gums et les conserves de fruits. Le cinnamaldéhyde présent dans la cannelle est responsable de son goût sucré, et l'ajout de sucre dans les produits alimentaires renforce encore cet effet. L'huile de cannelle extraite de l'écorce est également utilisée comme agent aromatisant dans les parfums, les eaux de toilette, les lotions, les shampooings, les savons et autres cosmétiques (Gunia-Krzyzak, A et al 2018 ). Dans le commerce alimentaire, la cannelle se présente sous forme de fragments d'écorce de différentes tailles, mais le plus souvent sous forme de poudre moulue. La cannelle en poudre est parfois falsifiée et au lieu de *C. verum*, elle contient *C. cassia* ou de la poudre d'autres arbres à cannelle, et les étiquettes des produits alimentaires contenant de la cannelle ne mentionnent pas l'origine de la matière première (De Silva, D.A.M et al 2021). À cet effet, des méthodes analytiques très spécialisées et avancées sont utilisées pour détecter les adulterations, permettant ainsi l'identification de la matière première (Avula, B. et al 2015 ; Rana, P.; et al 2021 ; Zhou, W. et al 2018). *C. verum* est principalement utilisé à des fins médicinales, en raison du fait que seule cette espèce de cannelle contient de petites quantités de coumarine. Les propriétés médicinales de la cannelle ont été confirmées dans de nombreuses études (Tableau IV-7).

**Tableau (IV-7).** Propriétés sanitaires de la cannelle basées sur d'autres études.

<b>Propriétés sanitaires</b>	<b>sources</b>
Activité analgésique Activité anticancer Activité antidiabétique	<b>Pandey , S et al. 2015 Dutta ; Chakraborty 2018; Anderson R. A., et al., 2016; Zare R., et al., 2019; Shinjyo , N., et al., 2020</b>
Activité anti-inflammatoire	<b>Han, X., &amp; Parker, T. L. 2017; Schink, A. et al., 2018; Shishebor, F., et al., 2018</b>

#### **1.4.2. cumin (*Cuminum cyminum*) - Caractéristiques, propriétés, utilisation**

*Cuminum cyminum* (cumin) est une épice importante et populaire communément connue sous le nom de « zeera » utilisée à des fins culinaires en raison de son effet aromatique particulier (Fatima, T., et al., 2018). Il appartient à la famille des Apiaceae. C'est l'une des herbes cultivées les plus primitives en Europe, en Asie et en Afrique (Bansal et al., 2014). C'est une plante annuelle, diploïde, croisée et pollinisée, une épice médicinale et une plante aromatique, la plus largement utilisée comme aromatisant et additif alimentaire dans différentes cuisines (Pandey et al., 2015). *C. cyminum* est cultivé dans des pays comme l'Arabie, la Chine et l'Inde (Hajlaoui, H. et al., 2010).

Il est généralement utilisé pour donner du goût à divers aliments, notamment le fromage, la soupe, le fromage, les haricots, les cornichons et les liqueurs (Mnif, S. et Aifa, S. 2015). Les minéraux tels que le cuivre, le potassium, le fer, le manganèse, le magnésium, le calcium, le zinc et le sélénium sont les plus abondants dans cette épice. Il contient également de grandes quantités de vitamines telles que la vitamine B6, la niacine, la thiamine et la riboflavine. D'autres vitamines antioxydantes essentielles telles que la vitamine C, la vitamine E et la vitamine A y sont également présentes (Verma, S. 2016). *C. cyminum* est une partie importante de la poudre de chili et du curry utilisée pour rehausser la saveur des produits alimentaires économiques. Il est également écrasé et mélangé à des aliments tels que la viande, le poisson, les gâteaux et les graines saupoudrées sur le pain (Gangadharappa, V. H. et al., 2017). *C. cyminum* s'appelle Jeeraka en sanskrit et Jeera en hindi (Jani, D. et Gujarathi, J. 2016). Il existe différents noms vernaculaires de cette plante dans différentes langues, par exemple Cumin (anglais), Jira ou Zeera (hindi), (Rai, N. et al., 2012). Connue sous le nom de Machin (chinois), Comino (italien), Kamoun, Kammun (arabe), Caminho (portugais), Caraway (romain), Romischer Kummel (allemand), Cumin de Malte (français), Kemin, Kminrimskii (russe), (Al-Snafi, A. E. 2016), Zira (Iran), jintan (Indonésiens), zeera (Pakistan) (Ravi, R. et al., 2013 ; Bansal, A. et al., 2014 ).

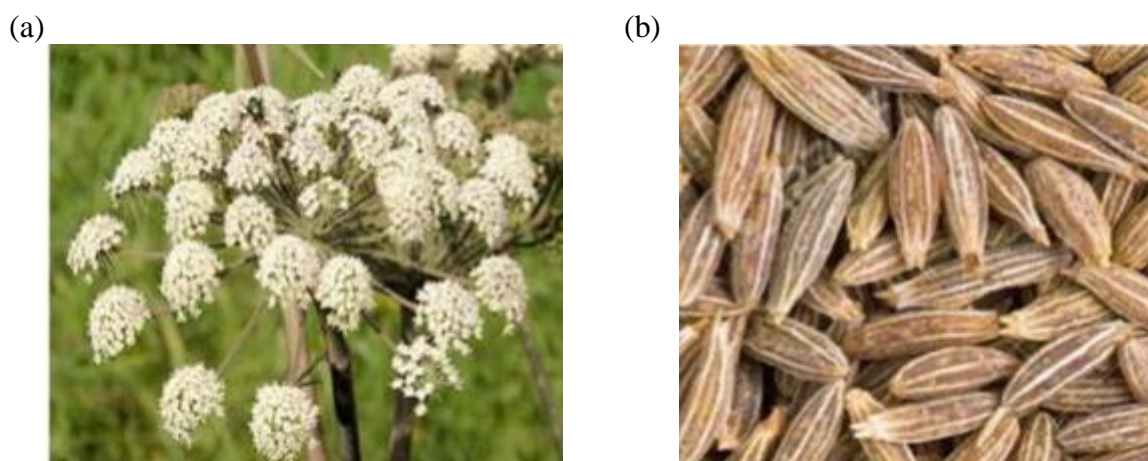
*Cuminum cyminum*, dont le nom commun est cumin, dérive de *Cuminum*, un mot latin lui-même dérivé du mot grec *kyminon* (Al-Snafi, A. E. 2016). *C. cyminum* est une plante annuelle. La production mondiale estimée est d'environ 300 000 tonnes. De nos jours, la production est principalement récoltée en Asie centrale et du Sud. L'Inde est le plus grand producteur (70 % de la production mondiale), consommateur et exportateur de ses graines dans le monde (Agarwal, U. et al., 2017).

*C. cyminum* est une petite plante à graines en forme de bateau de couleur brunâtre. Elle a un arôme épicé-doux, amer et piquant (Gangadharappa, V. H. et al., 2017). Elle atteint une hauteur de 15 à 50 cm. C'est une plante annuelle, avec une tige de 20 à 30 cm de hauteur. Les feuilles sont bipennées, en forme de fil et mesurent de 5 à 10 cm de long (Bansal, A. et al., 2014). Elles sont hautement dichotomisées et bleu-vert. Elle a une longue racine blanche (Gohari, A. R., & Saeidnia, S. 2011). Les fleurs sont petites, roses ou blanches, surmontées par les bractées. L'arrangement des fleurs ressemble à un parapluie qui se compose d'environ

5 rayons, avec les involucre contenant 2 ou 3 bractées filiformes unilatérales (**Gangadharappa, V. H. et al., 2017**). La couleur du fruit est brun avec des bords de couleur claire. Ils mesurent environ 4 à 6 mm de long, 2 mm de large, ellipsoïdaux, plus épais au milieu, comprimés latéralement d'environ 5 pouces de long, allongés et contenant une seule graine (**Gohari, A. R., & Saeidnia, S. 2011 ; Sharan, 2016**). Les fruits ressemblent à des graines de fenouil. Lorsqu'on les mâche, ils ont un goût amer et piquant (**Gangadharappa, V. H. et al., 2017**). Dans le groupe de la médecine Unani, les fruits de *C. cyminum* sont utilisés pour le traitement des ulcères, des furoncles, des styles d'opacités cornéennes et pour diminuer l'inflammation et la toux (**Agarwal, U. et al., 2017**).

Le fruit de *C. cyminum* est composé de 10 % d'huile fixe, de protéines et de 2,5 à 4,5 % d'huile volatile. L'aldéhyde cuminique est principalement composé de 30 à 50 % d'huile volatile, tandis que de faibles quantités de phellandrène, d'hydrocuminine, d' $\alpha$ -pinène, d'aldéhyde cuminique hydraté, d'alcool cuminique et de  $\beta$ -pinène sont présentes. Ce fruit a un goût piquant et brûlant. Il guérit les ulcères, les styles et les opacités cornéennes. Il arrête l'épistaxis, guérit l'asthme, la gale, la gonorrhée, l'hémoptysie, est abortifacient, carminatif, emménagogue, réduit l'inflammation de la rate, est appliqué sur les furoncles et les ulcères, tonique pour l'intestin, soulage la toux et les inflammations (**Mughal, S. S. (2022)**).

Les graines de *C. cyminum* ressemblent à des graines de carvi, jaunes ou brunes, longitudinalement striées et oblongues (**Bansal et al., 2014**). Elles sont plus épaisses au centre, aplaties latéralement d'environ 5 pouces de long (**Gohari, A. R., & Saeidnia, S. 2011**). Depuis des milliers d'années, les graines de *C. cyminum* sont utilisées en Inde comme ingrédient traditionnel de plusieurs plats, notamment des soupes, des kormas et sont également un constituant de plusieurs autres mélanges d'épices (**Srinivasan, 2018**).



**Figure (IV-2).** (a) Fleur de *C. cyminum* (b) Graine de *C. cyminum*

Les graines ont été largement utilisées en médecine traditionnelle et également pour le traitement de nombreuses maladies et troubles de santé, tels que la jaunisse, la diarrhée, les douleurs dentaires, la dyspepsie et l'épilepsie. Ces aides médicinales sont généralement connues pour leur richesse en constituants actifs tels que les flavonoïdes, les terpènes et les phénols, ainsi que pour leur action puissante (**Aifa, 2015**). Elles sont utilisées comme épice

pour leur arôme et leur saveur caractéristiques. Elles augmentent l'appétit, la force de vision, la digestion, la lactation et la perception du goût. Certaines affections puerpérales telles que la diarrhée, l'œdème, la perte d'appétit, la fièvre, les vomissements et la distension abdominale sont également traitées avec cette épice (**Pandey et al., 2015**).

#### 1.4.2.1. Les usages médicaux du cumin

*C. cyminum* peut réduire les nausées et les malaises, même pendant la grossesse (**Bansal et al., 2014**). Ses graines sont stimulantes, antispasmodiques, diurétiques, aphrodisiaques, emménagogues, carminatives et astringentes. Elles sont également utiles dans la diarrhée et la dyspepsie, surtout en médecine vétérinaire. Elle est également considérée comme très rafraîchissante, prescrite pour la coqueluche, l'expectoration de sang, la toux spasmodique et entre dans la plupart des prescriptions pour la gonorrhée. Elle est utilisée comme galactagogue. Les graines de *C. cyminum* sont utilisées pour les morsures de serpent et les piqûres de scorpion (**Rai et al., 2012**). En Indonésie, elle est utilisée en cas de diarrhée sanglante et de maux de tête. Elle est utilisée pour les calculs rénaux et vésicaux, la diarrhée chronique, la lèpre et les maladies des yeux (**Agarwal, U. et al., 2017**).

#### 1.4.3. Le gingembre - Caractéristiques, propriétés, utilisation

##### 1.4.3.1. La taxonomie du gingembre

Les Zingiberaceae, communément connus sous le nom de famille du gingembre, constituent la plus vaste famille de l'ordre des Zingibérales. Ce sont des plantes à fleurs comprenant 53 genres différents, avec environ 1300 espèces au total. Leur classification a été initialement proposée en 1889 et a été affinée depuis lors. Elle est présentée en détail dans le tableau IV-8 (**Cui, Y., et al. 2019**).

**Tableau (IV-8) : la famille des zingibéracées selon la classification (Cui, Y., et al. 2019)**

<b>Règne</b>	<b>Plantae</b>
Sous-règne	Trachéobionta
Famille	Zingibéracées
Sous-famille	Zingibéroïdées
Genre	Zingiber Mill
Espèce	Zingiber officinale Roscoe
Division	Angiospermes
Classe	Monocotylédones
Sous-classe	Commelinidées
Ordre	Zingibérales

Il existe plusieurs genres au sein des Zingiberaceae, parmi lesquels les plus connus sont les suivants :

- Boesenbergia (ex. : Boesenbergia rotunda)
- Globba (ex. : Globba marantina)
- Hedychium (ex. : Hedychium coronarium)
- Kaempferia (ex. : Kaempferia galanga)
- Curcuma (ex. : Curcuma longa)

- Zingiber (ex. : *Zingiber officinale*), qui est classé dans le deuxième groupe de la classification phylogénétique (Cui, Y., et al. 2019).

#### 1.4.3.2. Description botanique

Cette plante condimentaire et médicinale vieille de plus de 3 000 ans est originaire d'Inde. De là, le gingembre s'est rapidement propagé à travers son commerce de toute l'Asie du Sud-Est à l'Afrique de l'Ouest et aux Caraïbes. Le gingembre fait partie intégrante des techniques de momification de l'Égypte ancienne. Cette épice orientale a peut-être traversé la Méditerranée pour la première fois depuis l'arrivée des Phéniciens en Europe dès l'époque de l'Empire romain au 1er siècle.

Le gingembre, une plante vivace tropicale à tige dressée, pousse dans des régions ensoleillées et humides. Sa taille moyenne est d'environ 1,50 m, mais elle peut atteindre jusqu'à 3 m de hauteur (Figure IV-3).



**Figure (IV-3).** *Zingiber officinale* (Roscoe)

La partie souterraine utilisée est le rhizome, qui se divise en tubercules globuleux ramifiés dans un seul plan. La peau du rhizome est de couleur beige pâle, tandis que sa chair est jaune pâle et juteuse. Lorsqu'il est cassé, il présente une texture fibreuse et granuleuse, dégageant une odeur aromatique avec une saveur chaude et piquante (Figure (IV-4)).





**Figure (IV-4) :** Rhizome du gingembre (site : jardinage.ooreka.fr)

Les feuilles persistantes du gingembre sont lancéolées et pointues, pouvant mesurer environ vingt centimètres. Les fleurs parfumées se regroupent en inflorescences courtes et denses, en épis axillaires, avec une tige couverte d'écaillés. Elles sont de couleur blanche à jaunâtre et sont entourées de bractées pourpres. La période de floraison s'étend d'août à novembre.

#### **1.4.3.3. Usage du gingembre**

##### **- Parties utilisées du gingembre**

Le rhizome est utilisé tant dans le domaine médical que dans la cuisine traditionnelle. L'apparence de cette plante varie en fonction de la manière dont elle est préparée. On peut distinguer différentes formes de gingembre : le gingembre gris, dont le rhizome est séché à l'air et coupé en morceaux, le gingembre lisse dont la surface est soigneusement grattée pour enlever les couches externes, parfois même blanchi à la chaux, et le gingembre préparé qui peut être confit ou réduit en poudre. Les rhizomes sont récoltés à la main après une période de neuf à dix mois de culture, puis ils sont lavés et séchés pendant deux ou trois jours. Cependant, on observe de plus en plus la présence de gingembre frais sur le marché (**FOINE A ; 2017**).

##### **- Usage culinaire**

Le gingembre est une épice très couramment utilisée. Qu'il soit pelé, râpé ou haché, son utilisation est essentielle pour assaisonner les plats. En Chine, il est utilisé pour neutraliser l'odeur de la viande. En Inde, il est étroitement associé aux autres épices et accompagne fréquemment les plats de curry. Au Maghreb, le gingembre est généralement utilisé sous forme de poudre. On le trouve également sous forme de confiture et de bonbons (**FOINE A ; 2017**).

- **Usage thérapeutique**

En Chine, le gingembre est largement utilisé en raison de ses propriétés thérapeutiques. Le rhizome séché est consommé comme tonique et stimulant, favorisant la transpiration et traitant des affections telles que la bronchite chronique, les coliques intestinales et les douleurs épigastriques. Quant au rhizome frais, il est employé pour ses effets antitoxiques en cas d'empoisonnement par l'aconit, par exemple (**BUTIN , A ; 2017**).

Le rhizome du *Zingiber officinale* est abondant en polyphénols qui présentent des propriétés antioxydantes. La consommation quotidienne de gingembre permet de détoxifier l'organisme et de lutter contre le stress oxydatif causé par divers facteurs. Les principaux composés dotés de propriétés antioxydantes sont les gingérols et l'hexahydrocurcumine. Ces composés, résistants à la chaleur, sont libérés lorsque le rhizome est cuit, ce qui lui confère une plus grande puissance antioxydante par rapport au rhizome frais (**Shobana S et al. ; 2000 , Tinello, F et al. ; 2019**).

Le gingembre est reconnu pour son efficacité dans le traitement des affections digestives. Il soulage les ulcères, stimule la motilité gastro-intestinale et possède des propriétés stomachiques, carminatives, anti-flatulentes, cholagogues, cholérétiques et ulcéroprotectrices. De plus, le gingembre présente des propriétés anti-ulcéreuses en cas d'ulcères induits par des anti-inflammatoires. La zingibérine présente une activité gastroprotectrice et hépatoprotectrice en cas d'intoxication au chloroforme, ainsi qu'un effet stimulant sur la sécrétion biliaire grâce au 6-gingérol (**Clere, N., 2018**).

Le gingérol inhibe l'enzyme butyrylcholinestérase et augmente l'activité muscarinique. Il agit comme un antagoniste du calcium (spasmogène) et stimule la production de mucine, ce qui entraîne un effet spasmolytique (**Ghayur Muhammad N et al. 2007**). Cette plante, couramment utilisée comme épice, est recommandée pour prévenir les nausées et les vomissements liés à la grossesse ainsi qu'à la chimiothérapie. Son action se manifeste en bloquant la recapture de la sérotonine et de la dopamine, et en améliorant la motilité gastrique, le tout sans risque d'effets indésirables (**Marx, W. M., et al. 2013**).

Récemment, plusieurs tentatives ont été faites pour déterminer la teneur en minéraux des épices et des herbes en Algérie (**Potorti, A. G., et al. 2021; Messaoudi, M., et al. 2022**). Cependant, il n'y a eu aucun rapport abondant ou révélant les niveaux de minéraux dans les épices vendues dans les villes des régions du sud-ouest. Par conséquent, l'objectif principal de cette étude dans ce chapitre était de déterminer les niveaux de minéraux sélectionnés et d'évaluer le risque potentiel pour la santé de ces minéraux à travers la consommation d'épices largement utilisées dans trois villes (Adrar, Béchar, Naâma) de la région du sud-ouest. Cela a été réalisé en se basant sur la méthode illustrée dans la Figure (IV-6).

## 2. MATERIELS ET METHODES

### 2.1. Description des zones d'étude

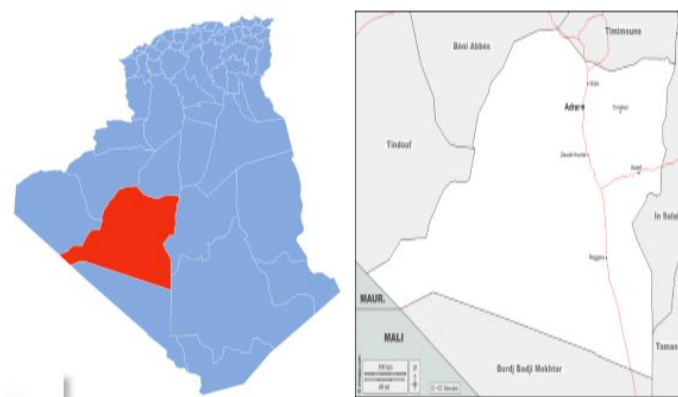
Trois villes constituent les zones d'étude de cette recherche : Béchar, Naâma, et Adrar. Béchar et Naâma ont été décrites en détail dans le chapitre 3. À présent, nous allons décrire la zone d'Adrar.

#### 2.1.1. La wilaya d'Adrar

La wilaya d'Adrar est située au sud-ouest de l'Algérie, entre les longitudes 0°30' Est et 0°30' à l'Ouest, et les latitudes 26°30' et 28°30' au Nord, à une altitude moyenne de 222 m. Elle est divisée en quatre régions sahariennes naturelles: Gourara, Touat, Tidikelt et Tanezrouft. Elle est limitée au nord par la wilaya d'El-Bayedh, au nord-est par la wilaya de Ghardaïa, au nord-ouest par la wilaya de Béchar, au sud par le Mali, au sud-ouest par la Mauritanie et au sud-est par la wilaya de Tamanrasset. A l'ouest par la wilaya de Tindouf. Le climat de la wilaya d'Adrar est désertique de type hyperaride, caractérisé par des températures élevées, des précipitations irrégulières et presque rares (ne dépassant pas les 13,13 mm/an), et des tempêtes de sable très violentes.

La wilaya d'Adrar est limitée au nord par le grand Erg occidental, à l'est par le plateau de Tademaït, à l'ouest par l'Erg cheche, au sud par le plateau de Tanezrouft. Elle est située sur le rebord sud-occidental du vaste bassin secondaire, s'étendant de l'Atlas Saharien à la Hamada du Tinrhert et du Touat Gourara au golfe de Gabes.

Les terrains qui composent la wilaya d'Adrar incluent des formations gréseuses du continentale intercalaire (albien) ou des formations marines du crétacé supérieur, ainsi que des terrains moi pliocènes continentaux (MOUSSAOUI D, 2016).



**Figure (IV-5) : la wilaya d'adrar**

### 2.2. Sélection d'épices

En plus des questionnaires réalisés par le laboratoire, deux types de questionnaires ont été élaborés : le premier s'adressait aux herboristes et le second aux consommateurs. Alors que le deuxième type de questionnaire s'intéressait à la consommation d'épices par les

consommateurs, nous avons choisi de nous concentrer sur la catégorie des femmes au foyer (201 femme), car selon une enquête menée par Douira, A., et Zidane, L. (2015), 74,36% des utilisateurs d'épices sont des personnes mariées. De plus, les femmes sont les plus grandes utilisatrices d'épices et ont généralement plus de connaissances sur ces produits (**Cahuzac-Picaud, M., 2012**).

Le questionnaire portait sur les questions suivantes :

- Quelles sont les épices les plus consommées?
- Où achetez-vous vos épices?
- Comment conservez-vous vos épices?
- Quelle est la quantité de consommation d'épices?

D'après les résultats, il est possible de conclure que les habitants de la région d'étude utilisent le cumin à hauteur de 18,73 %, suivi par le piment rouge à 16,3 %, puis le ras el hanout (mélange d'épices) à 12,89 %, et le gingembre à 11,07 %, tandis que d'autres épices comme la carvi, la cannelle (2,79 %), le piment fort (3,64 %), la noix de muscade, le poivre blanc, la coriandre, et le curcuma représentent moins de 10 %. Nos résultats confirment uniquement l'utilisation du poivre parmi ceux trouvés par Bouaoud (2021). Le taux d'utilisation élevé du poivre s'explique par sa polyvalence, car il peut être utilisé dans une large gamme de plats (**Bouaoud, 2021**). Parmi les résultats obtenus, 85,43 % achètent les épices chez le vendeur d'épices, tandis que 14,56 % les achètent dans des magasins d'alimentation. De plus, 74,20 % préfèrent que les épices soient pesées directement par le vendeur, alors que 25,78 % des femmes dans la région d'étude préfèrent acheter des épices principalement sous forme emballée.

Grâce à l'enquête qui a été menée, ciblant en particulier les consommateurs, et a atteint 206 personnes, parmi ses questions figuraient quel est les épices les plus fréquemment utilisées? Nous avons choisi les épices suivantes à forte utilisation : Poivron rouge, Cumin, Ras el hanout, piment et gingembre.

## **2.3. Matériels**

### **2.3.1. Les réactifs**

Les réactifs qui ont été utilisés dans l'analyse étaient tous de qualité analytique. 69-70% HNO<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich) et 35% Peroxyde d'hydrogène (Sigma-Aldrich) ont été utilisés pour la digestion des échantillons des plants et des épices études. Une solution standard de stock multiéléments ICP de concentration 1000 mg/L dans 5% HNO<sub>3</sub> des 23 éléments Ca, Mg, Mn, Fe, Zn, Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Cd et Pb (JYICP-MIX 23) à partir de laquelle 10 mg/L de standard intermédiaire ont été utilisés pour préparer les étalons de calibration de chaque métal. Les standards de travail ont été préparés à partir des standards intermédiaires de chaque métal. De l'eau dés ionisée (chimiquement pure : 1,5 µs/cm et moins) a été utilisée pour la préparation des échantillons, la dilution et l'élévation des appareils avant l'analyse.

### **2.3.2. L'instrument**

Pour l'instrument d'analyse, nous utilisons l'ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy). Cet instrument et les paramètres d'analyse ont été décrits en détail dans le chapitre 2.

### **2.4.Procédure**

#### **2.4.1. Collecte d'échantillons**

Après les enquêtes qui ont été menées, cinq épices les plus courantes ayant une consommation domestique relativement importante ont été sélectionnées dans plusieurs supermarket (locale de el-aatar) choisis au hasard dans différentes régions de villes du sud-ouest. 100 grammes de chaque type ont été obtenus dans chaque magasin, de sorte que toutes ces épices ont été obtenues dans chaque magasin, de sorte que le nombre d'échantillons étudiés a atteint 73 échantillons.

#### **2.4.2. La procédure de nettoyage pour les équipements de laboratoire**

Les équipements tels que la verrerie, les récipients en plastique ont été lavés à l'eau du robinet avec un détergent, puis rincés à l'eau désionisée. Les équipements ont ensuite été trempés dans de l'acide nitrique à 10% (v/v) pendant 24 heures, puis rincés cinq fois à l'eau désionisée.

L'appareil a ensuite été séché dans un four à air chaud et conservé à l'abri de la poussière jusqu'au début de l'analyse.

#### **2.4.3. Minéralisation des échantillons**

La minéralisation, a été effectuée par un procédé humide. On a utilisé  $1,0 \pm 0,001$  g des échantillons réels. Un mélange de 3:1 HNO<sub>3</sub>:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (16.0 mL pour un échantillon de 1,0 g) a été utilisé pour effectuer la digestion humide des échantillons de plantes médicinales ou des épices. Pour effectuer la digestion humide de ces échantillons Ce mélange a été chauffé à 130 °C sur une plaque chauffante pendant 4 heures. Une fois que l'échantillon a été digéré ; 5 mL d'eau bidistillée ont été ajoutés. Après refroidissement, le résidu a été filtré à travers le papier filtre de Whatman. Puis le surnageant a été dilué jusqu'à 10 mL de 0,1% HNO<sub>3</sub> (v/v).

### **2.5.Estimation de l'exposition alimentaire aux éléments**

Les risques potentiels pour la santé liés à la consommation d'épices contenant des métaux lourds ont été évalués en fonction de l'apport quotidien estimé (ADI) en métaux. Du quotient de risque cible (THQ) et de l'indice de danger (HI).

La valeur de l'ADI dépend des concentrations d'éléments dans les épices. De la quantité consommée quotidiennement et du poids corporel. Les valeurs d'ADI des métaux analysés ont

été estimées en utilisant l'équation

$$EDI = \frac{C_{metal} \times IR}{BW} \quad (IV-1)$$

**Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.**

Où EDI est l'apport quotidien estimé et  $C_{\text{métal}}$  (mg/kg) est la teneur moyenne pondérée en métaux lourds dans les épices. IR (taux d'ingestion) est la consommation moyenne quotidienne d'épices (gramme/jour/personne). Et BW est le poids corporel moyen (kg) (Amer, M. M. et al. 2019). Le taux d'ingestion moyen d'épices pour un adulte est de 10 g/jour/personne de poids sec. ce qui est similaire à la littérature. Le poids corporel moyen pour un adulte était de 60.0 kg (Meseret. M. et al ; 2020).

THQ est utilisé pour l'évaluation des risques non cancérigènes associés à une exposition de long terme aux contaminants dans les épices. Et les calculs ont été effectués selon l'équation (2).

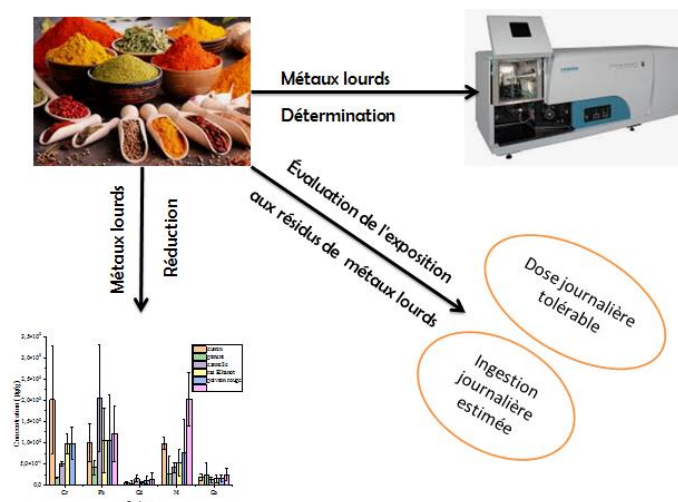
$$TH = \frac{EDI}{RfD} \quad (IV-2)$$

Où RfD représente les valeurs de dose de référence pour chaque métal d'intérêt (mg/kg/jour). Les valeurs de RfD pour le Cu, Zn, Fe, Mn, Cd, Pb, Ni et Cr étaient respectivement de 0.04, 0.3, 0.7, 0.14, 0.001, 0.0035, 0.02 et 0.003 mg/kg par jour (Gebeyehu. H et al ; 2020).

L'HI a été développé pour estimer le risque global non cancérigène pour la santé humaine à travers l'exposition à plusieurs polluants. Comme indiqué dans l'équation (3). L'HI est la somme des quotients de danger pour tous les métaux lourds dans les épices.

$$HI = THQ(Cr) + THQ(Cu) + THQ(Fe) + THQ(Mn) + THQ(Pb) + THQ(Cd) + THQ(Ni) + THQ(Co) + THQ(Zn)$$

Si les valeurs de  $THQ/HI \geq 1$ . cela indique que la population présente un risque potentiel d'effets néfastes sur la santé. tandis que si  $THQ/HI < 1$ . il est peu probable que la population subisse des effets néfastes évidents (Ghasemidehkordi. B et al ;2018. Khan. S.et al 2009).



**Figure (IV-6) : Graphique abstrait**

### 3. RESULTATS ET DISCUSSION

#### 3.1. La concentration de métaux dans les échantillons des épices

Le piment chili (*Capsicum annum L.*) est cultivé à travers le monde et est utilisé depuis des milliers d'années comme agent aromatisant alimentaire et en médecine. Il est une bonne source de plusieurs vitamines telles que la vitamine E, la vitamine C, la vitamine A et le complexe de vitamines B, ainsi que de minéraux tels que la thiamine, l'acide folique, le molybdène, le manganèse, le potassium, le calcium, le fer, les polyphénols (principalement la lutéoline), les flavonoïdes et la quercétine. L'huile de piment séparée par vide contient des composés majeurs tels que le trans-b-ocimène, le linalol, le 2-méthoxy-3-isobutylpyrazine, le limonène, l'hex-cis-3-énol et le salicylate de méthyle. De plus, le piment chili présente de nombreuses activités biologiques, notamment des propriétés antioxydantes, antimicrobiennes, antiplaquettaires, anti-obésité et anti-inflammatoires. Les constituants chimiques varient en fonction du type d'espèce ou de cultivar, ainsi que des conditions de culture telles que le type de sol, la température ou les conditions météorologiques. Le piment chili est un élément important de nombreuses applications industrielles, de l'alimentation aux cosmétiques en passant par les produits pharmaceutiques. De plus en plus d'utilisations et d'applications des sous-produits du piment chili sont continuellement ajoutées. Des recherches supplémentaires sur la maximisation du rendement et les méthodes de préservation optimales sont nécessaires, en particulier dans les pays en développement où les méthodes de récolte des fruits de capsicum et de traitement post-récolte sont traditionnelles (Idrees, S., et al 2020).

Ces résultats indiquent que la concentration des métaux dans le poivron rouge est relativement faible. Les concentrations de Cr, Pb, Cd et Ni sont faibles et inférieures aux limites maximales admissibles dans les fruits et légumes définies par l'OMS et l'UE. Elles ne présentent donc pas de risque toxicologique significatif pour la santé. Le chrome (Cr) est le métal le plus faible avec une concentration de  $0,149 \pm 0,009$  mg/kg, suivi du plomb (Pb) avec  $0,574 \pm 0,046$  mg/kg et du cadmium (Cd) avec  $0,088 \pm 0,01$  mg/kg. Le nickel (Ni) et le cobalt (Co) sont également relativement faibles, avec des concentrations de  $0,371 \pm 0,009$  mg/kg et  $0,079 \pm 0,003$  mg/kg respectivement. La concentration de Cu est légèrement supérieure à la moyenne pour les poivrons avec une concentration de  $0,816 \pm 0,005$  mg/kg, mais reste dans des valeurs acceptables (inférieure à la limite de 5 mg/kg). Le cuivre est un oligoélément essentiel, mais un excès peut devenir toxique. Les concentrations de Mn, Fe et Zn sont relativement élevées, surtout pour le fer. Le manganèse (Mn) avec  $44,469 \pm 0,339$  mg/kg, du fer (Fe) avec  $359,607 \pm 5,468$  mg/kg, du zinc (Zn) avec  $31,206 \pm 0,504$  mg/kg et du manganèse (Mn) avec  $44,468 \pm 0,339$  mg/kg. Le manganèse et le zinc sont des oligoéléments importants, mais le fer en grande quantité peut induire un stress oxydatif et des dysfonctionnements cellulaires.

D'après les concentrations métalliques mesurées dans le cumin, Le chrome, le plomb, le cadmium et le nickel présentent des taux très faibles, largement en-dessous des limites réglementaires pour les aliments. Ils ne représentent donc pas de risque toxicologique

important. Le cumin a tendance à accumuler naturellement le cuivre. Un apport excessif peut devenir toxique, surtout pour les personnes sensibles. Le manganèse et le fer ont des taux modérés, dans les valeurs habituelles pour le cumin. Le zinc a une concentration de  $24,234 \pm 0,373 \text{ mg/kg}$ , légèrement supérieure à la moyenne, mais reste dans des limites acceptables. Globalement, ces résultats ne montrent pas d'accumulation préoccupante de métaux dans le cumin analysé. Le taux élevé de cuivre nécessite tout de même une certaine prudence, en particulier pour les personnes consommant régulièrement du cumin. Les concentrations métalliques mesurées dépendent de divers facteurs : qualité des sols, irrigation, pratiques agricoles... Un contrôle rigoureux depuis la culture jusqu'à la commercialisation est important pour garantir l'innocuité du cumin. D'autres analyses (pesticides, bactéries, mycotoxines...) seraient nécessaires pour une évaluation complète de la qualité et de la sécurité sanitaire du cumin. Les concentrations métalliques ne suffisent pas à elles seules.

Les concentrations en chrome (Cr), plomb (Pb), cadmium (Cd) et nickel (Ni) sont relativement faibles et inférieures aux limites maximales admises pour les épices et herbes aromatiques selon les normes du Codex Alimentarius. Ceci indique une bonne qualité du ras el hanout vis-à-vis de ces métaux potentiellement toxiques.

Les concentrations en cobalt (Co), cuivre (Cu), manganèse (Mn), fer (Fe) et zinc (Zn) sont plus élevées, ce qui est normal pour des épices et reflète leur composition naturelle. Ces métaux sont essentiels à faibles doses pour l'organisme humain. Les teneurs observées ne semblent pas préoccupantes toxicologiquement selon les normes en vigueur. Dans l'ensemble, la composition du ras el hanout en métaux apparaît caractéristique d'un produit naturel, avec des teneurs globalement faibles pour les métaux toxiques et plus élevées pour les oligo-éléments essentiels. Sous réserve de la spécificité de cette analyse, la qualité du ras el hanout étudié semble satisfaisante vis-à-vis des teneurs en métaux. De plus, une comparaison avec d'autres échantillons de ras el hanout permettrait de mieux évaluer si cette composition en métaux est représentative de l'épice.

Les résultats du tableau IV-9 montrent les concentrations de divers métaux lourds dans plusieurs épices couramment utilisées à Adrar, notamment le poivron rouge, le cumin, le ras el hanout, le piment et le gingembre. Les concentrations de chrome varient entre  $0,065 \text{ mg/kg}$  (Ras el Hanout) et  $0,19 \text{ mg/kg}$  (Cumin), avec des valeurs relativement stables dans les autres épices. Le chrome, bien qu'essentiel en petites quantités, peut être toxique à des concentrations plus élevées, surtout sous sa forme hexavalente ( $\text{Cr}^{6+}$ ). Les niveaux relevés ici semblent se situer dans les limites généralement acceptables pour les aliments, selon les standards internationaux, bien que ces niveaux nécessitent une surveillance. Le plomb est particulièrement préoccupant en raison de sa toxicité. Les concentrations les plus élevées sont trouvées dans le piment ( $0,9143 \text{ mg/kg}$ ) et le gingembre ( $0,865 \text{ mg/kg}$ ), avec des valeurs aussi significatives dans le poivron rouge ( $0,574 \text{ mg/kg}$ ). Ces niveaux sont alarmants, car même de petites quantités de plomb peuvent nuire à la santé, en particulier chez les enfants. Selon l'OMS, la teneur en plomb

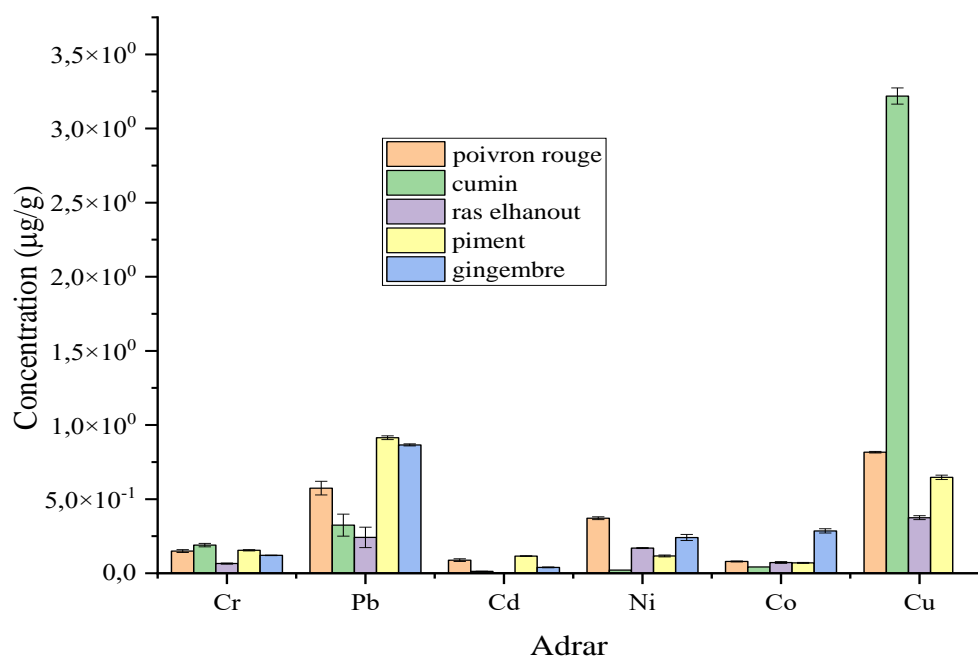


dans les aliments ne doit pas dépasser 0,1 mg/kg afin de minimiser les risques d'exposition prolongée. Les concentrations mesurées ici dépassent largement cette limite, ce qui présente un risque potentiel pour la santé publique. Les concentrations de cadmium sont plus faibles, allant de 0,003 mg/kg (Ras el Hanout) à 0,116 mg/kg (Piment). Le cadmium, même en petites quantités, est très toxique et peut provoquer des lésions rénales et osseuses. La limite recommandée pour les aliments par l'OMS est de 0,05 mg/kg. Certains échantillons, comme ceux du poivron rouge et du piment, dépassent cette limite, nécessitant une vigilance accrue. Le nickel est présent à des concentrations modérées, variant de 0,021 mg/kg (Cumin) à 0,371 mg/kg (Poivron rouge). Bien que le nickel soit considéré comme relativement sûr à faible dose, une exposition chronique à des niveaux plus élevés peut entraîner des allergies cutanées et des troubles respiratoires. Les valeurs observées ne semblent pas alarmantes, mais la consommation cumulative de nickel provenant de plusieurs sources doit être surveillée. Le cobalt, un élément essentiel à petites doses pour la production de vitamine B12, présente des concentrations comprises entre 0,042 mg/kg (Cumin) et 0,285 mg/kg (Gingembre). Bien que des concentrations élevées de cobalt puissent être toxiques, les niveaux mesurés dans ces épices restent dans des limites acceptables pour la consommation. Le cuivre montre une variation marquée, avec une concentration très élevée dans le cumin (3,219 mg/kg) et une absence détectée dans le gingembre. Le cuivre est nécessaire au métabolisme humain, mais des excès peuvent entraîner des troubles gastro-intestinaux et des dommages au foie. L'OMS recommande une limite de 10 mg/kg pour les aliments, donc les concentrations relevées dans le cumin et le poivron rouge restent en dessous de cette limite. Cependant, une consommation régulière et élevée de cumin pourrait nécessiter une surveillance. Par contre les concentrations sont élevées dans le poivron rouge (44,469 mg/kg) et le piment (46,251 mg/kg), mais plus faibles dans le gingembre (0,188 mg/kg) pour le manganèse. Bien que le manganèse est un oligo-élément important pour la santé des os et le métabolisme énergétique et soit nécessaire à petites doses, une exposition excessive, notamment par inhalation, peut être toxique. Cependant, les niveaux observés ici ne posent probablement pas de danger via les aliments (**World Health Organization. 2004**). Le fer est abondant dans toutes les épices analysées, avec des concentrations particulièrement élevées dans le poivron rouge (359,607 mg/kg). Le fer est essentiel pour la production de globules rouges. Bien que l'excès de fer ne soit généralement pas problématique, il pourrait poser un risque pour les personnes souffrant d'hémochromatose (surcharge en fer) (**Anderson, G. J., et Frazer, D. M. 2017**). Enfin, le zinc, un autre oligo-élément essentiel pour l'immunité et la cicatrisation des plaies, présente des concentrations les plus élevées dans le poivron rouge (31,206 mg/kg) et les plus faibles dans le gingembre (0,051 mg/kg). Ces niveaux semblent se situer dans des marges sûres pour la consommation humaine.

*Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.*

**Tableau (IV-9) :** Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville d'Adrar (n = 20).

	Poivron rouge	Cumin	Ras el hanout	piment	gingembre
<b>Cr</b>	0,149 ± 0,009	0,19± 0,0117	0,065±0,013	0,155± 0,084	0,120± 0,002
<b>Pb</b>	0,574 ±0,046	0,324 ±0,073	0,242±0,068	0,9143± 0,013	0,865± 0,007
<b>Cd</b>	0,088 ±0,01	0,0124±0,001	0,003±4,443. 10 <sup>-4</sup>	0,116± 0,041	0,039± 0,003
<b>Ni</b>	0,371 ±0,009	0,021±0,002	0,170± 0,013	0,1167± 0,051	0,241± 0,021
<b>Co</b>	0,079 ±0,003	0,042±0,015	0,072± 0,042	0,069± 0,087	0,285± 0,014
<b>Cu</b>	0,816 ± 0,005	3,219± 0,054	0,374±0,013	0,646± 0,014	ND   ND
<b>Mn</b>	44,469± 0,339	8,456± 0,129	5,094± 0,043	46,251±8,746	0,188 ± 0,263
<b>Fe</b>	359,607±5,468	261,061±6,285	61,616± 1,012	134,218±24,451	124,671± 3,387
<b>Zn</b>	31,206± 0,504	24,234±0,373	7,804±0,186	27,758± 2,985	0,051± 0,006
<b>Mn</b>	44,468± 0,339	8,456± 0,129	5,094± 0,043	46,251± 6,746	0,188± 0,263



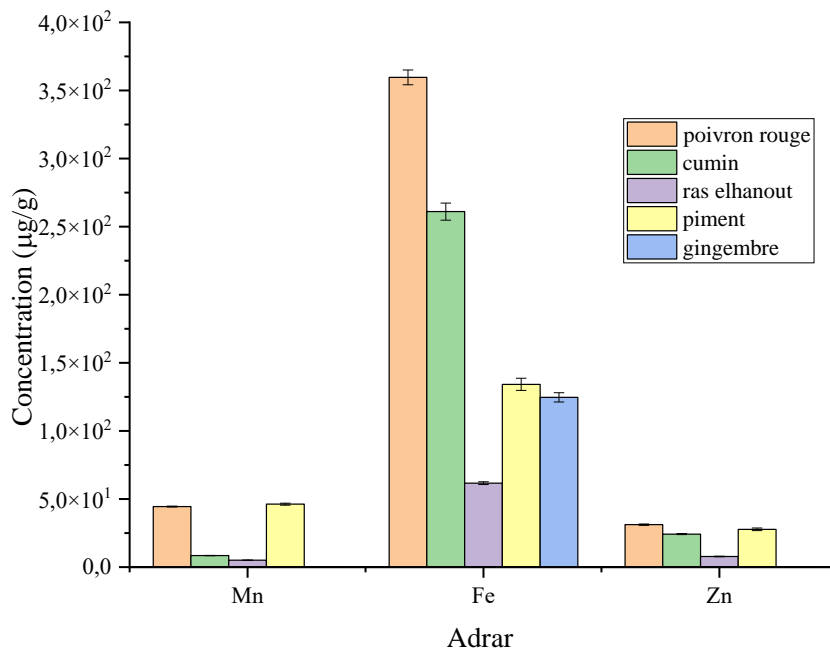


Figure (IV-7) : Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville d'Adrar

Le tableau (IV-10) présente les concentrations en métaux lourds dans plusieurs épices analysées de la ville de Béchar, à savoir le cumin, le piment, la cannelle, le ras el hanout, Le tableau (IV-10) présente les concentrations en métaux lourds dans plusieurs épices de la ville de Béchar, notamment le cumin, le piment, la cannelle, le ras el hanout, le poivron rouge et le gingembre. Les concentrations de chrome varient considérablement, atteignant un maximum de 2,01 mg/kg dans le cumin, tandis que le gingembre ne présente aucune détection ; bien que le chrome soit essentiel à faibles doses, il peut être toxique sous sa forme hexavalente ( $Cr^{6+}$ ), et certains niveaux, comme dans le cumin et le poivron rouge (0,982 mg/kg), dépassent les limites acceptables, nécessitant une surveillance. Le plomb est présent à des niveaux préoccupants dans toutes les épices, avec une concentration maximale de 2,046 mg/kg dans la cannelle, et le gingembre affiche également un niveau élevé (1,214 mg/kg), bien au-dessus de la limite recommandée par l'OMS (0,1 mg/kg), ce qui représente un risque sérieux pour la santé publique. Les concentrations de cadmium varient de 0,038 mg/kg (Piment) à 0,155 mg/kg (Cannelle) et dépassent légèrement les normes acceptables, ce qui appelle à une attention particulière, étant donné la toxicité du cadmium même à faibles doses. Le nickel est mesuré à des niveaux élevés dans le gingembre (2,03 mg/kg) et le cumin (0,982 mg/kg), et bien qu'il soit moins toxique que d'autres métaux, une exposition chronique pourrait entraîner des effets indésirables. Le cobalt, quant à lui, est présent à des concentrations relativement faibles, avec un maximum de 0,250 mg/kg dans le piment ; bien qu'essentiel à faibles doses, des niveaux élevés peuvent être toxiques. Le manganèse présente des variations significatives, avec des niveaux extrêmement élevés dans la cannelle (80,273 mg/kg) et le ras el hanout

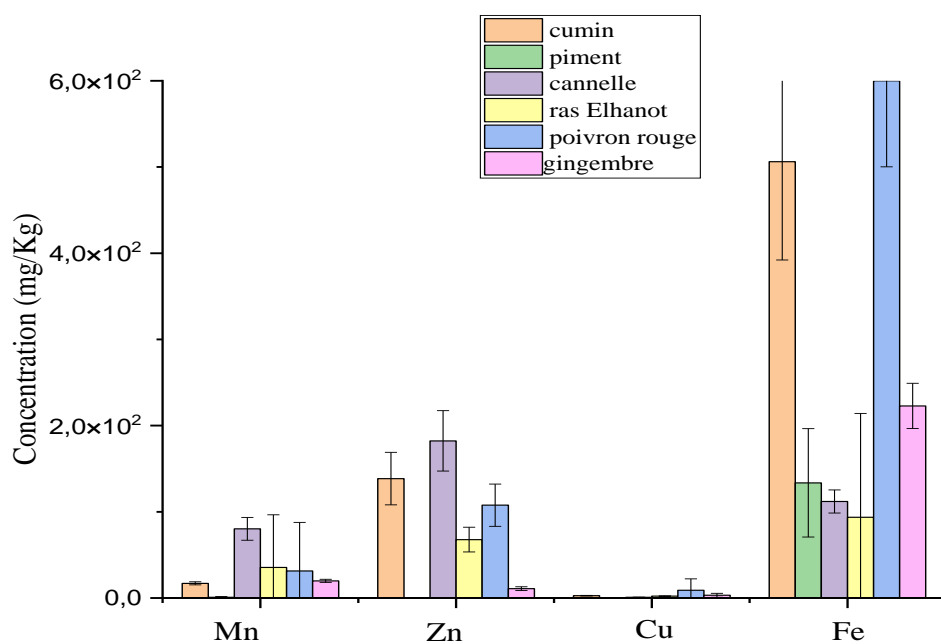
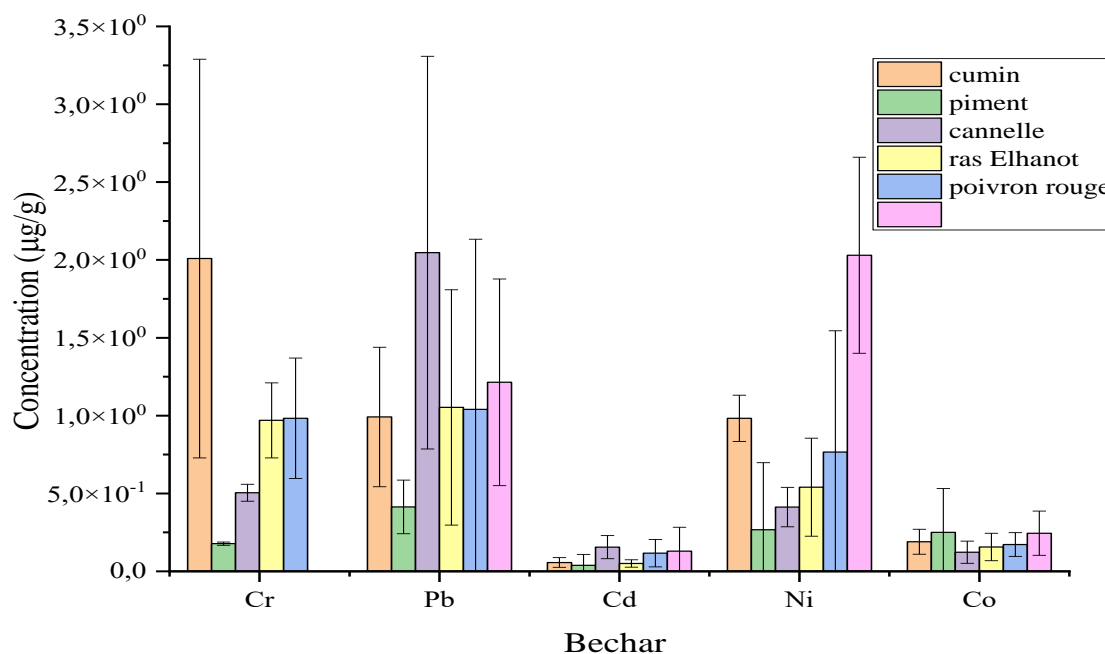
**Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.**

(35,506 mg/kg), ce qui peut poser des risques d'exposition excessive, surtout par inhalation. Le zinc est abondant dans la plupart des échantillons, notamment dans la cannelle (182,28 mg/kg) et le cumin (138,537 mg/kg), et reste dans des limites sûres pour la consommation humaine. Les concentrations de cuivre sont relativement faibles, sauf dans le poivron rouge (8,956 mg/kg), où elles sont plus élevées ; bien que le cuivre soit essentiel, des niveaux excessifs peuvent entraîner des troubles gastro-intestinaux et des dommages au foie. Enfin, le fer est largement présent dans toutes les épices, avec une concentration maximale dans le poivron rouge (599,926 mg/kg) ; bien qu'essentiel pour la production de globules rouges, des niveaux excessifs peuvent poser un risque, en particulier pour les personnes atteintes d'hémochromatose.

**Tableau (IV-10) :** Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville de Béchar.

métal	cumin	piment	cannelle	ras Elhanot	poivron rouge	gingembre
<b>Cr</b>	2,01 ±1,280	0,177 ±0,010	0,504 ±0,054	0,969 ±0,241	0,982 ±0,387	ND
<b>Pb</b>	0,991 ±0,447	0,413 ±0,172	2,046 ±1,261	1,053 ±0,755	1,04 ±1,093	1,214 ±0,663
<b>Cd</b>	0,056 ±0,031	0,038 ±0,070	0,155 ±0,074	0,050 ±0,024	0,116 ±0,088	0,129 ±0,153
<b>Ni</b>	0,982 ±0,148	0,267 ±0,430	0,412 ±0,126	0,540 ±0,314	0,766 ±0,778	2,03 ±0,629
<b>Co</b>	0,19 ±0,079	0,250 ±0,282	0,122 ±0,071	0,156 ±0,088	0,172 ±0,076	0,244 ±0,142
<b>Mn</b>	17,021 ±1,767	0,783 ±0,974	80,273 ±13,17	35,506 ±61,12	31,343 ±56,313	19,905 ±1,74
<b>Zn</b>	138,537 ±30,457	0,020 ±0,001	182,28 ±35,03	67,778 ±14,281	107,696 ±24,516	10,829 ±2,25
<b>Cu</b>	2,711 ±0,305	ND	0,903 ±0,158	2,123 ±0,347	8,956 ±13,202	3,151 ±2,32
<b>Fe</b>	506,242 ±114,11	133,59 ±62,82	111,93 ±13,41	93,63 ±12,05	599,926 ±99,752	222,838 ±26,18

**Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.**



**Figure (IV-8) :** Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville de Béchar

Le tableau (IV-11) présente les concentrations en métaux lourds dans plusieurs épices analysées à Naâma, notamment le cumin, le piment, le poivron rouge, le ras el hanout et la cannelle. Les concentrations de chrome varient de 0,261 mg/kg (ras el hanout) à 0,407

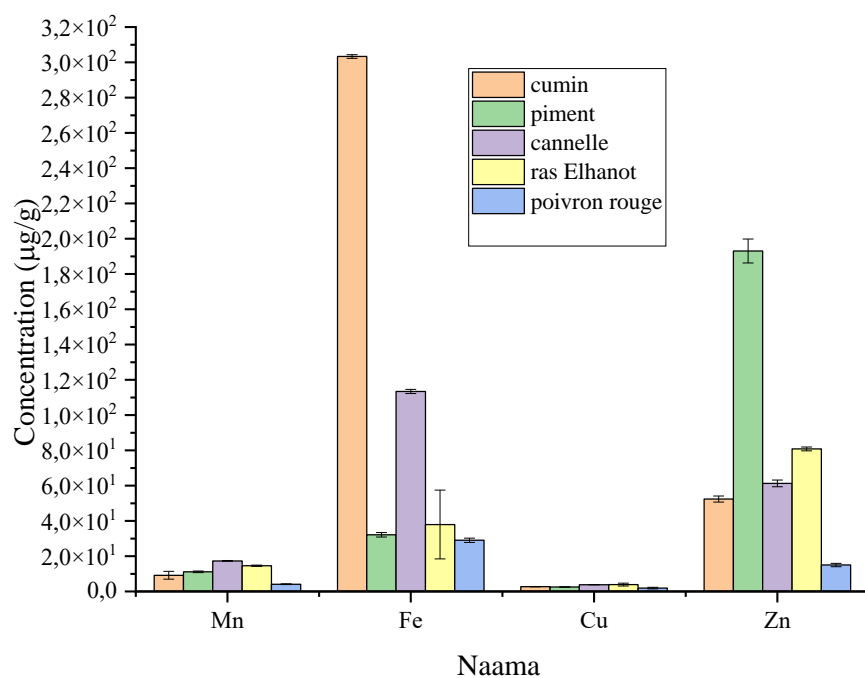
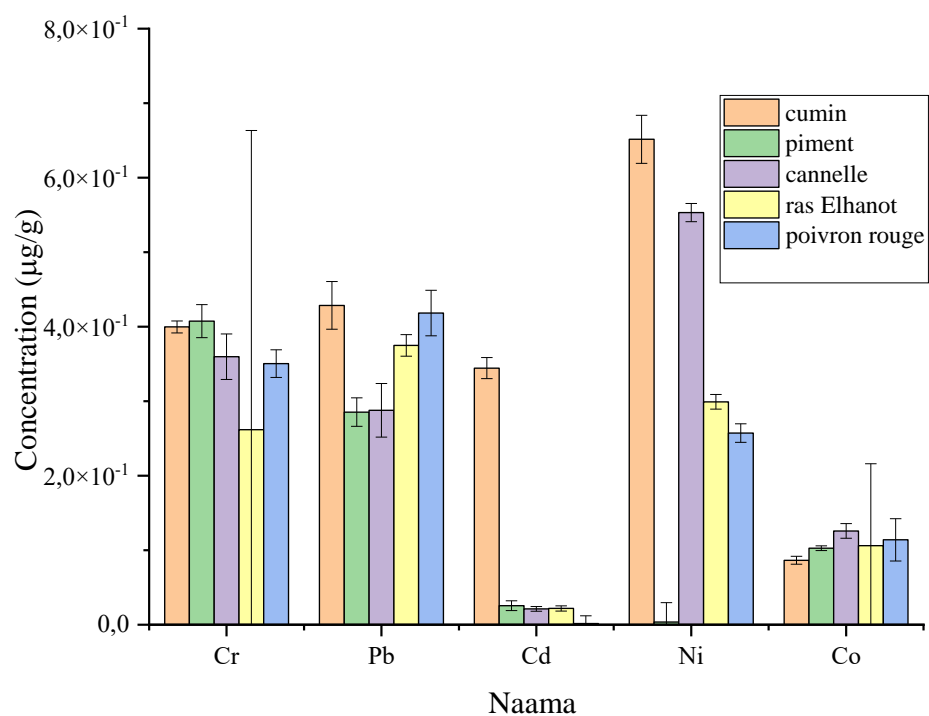
*Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.*

mg/kg (piment), des niveaux généralement inférieurs aux limites préoccupantes, mais qui méritent une surveillance en raison de la toxicité du chrome sous sa forme hexavalente. Le plomb est détecté dans toutes les épices, avec des concentrations allant de 0,285 mg/kg (piment) à 0,428 mg/kg (cumin), soulignant l'importance de surveiller les sources d'exposition, bien que ces niveaux soient inférieurs aux limites recommandées par l'OMS. Les niveaux de cadmium sont relativement faibles, variant de 0,001 mg/kg (cannelle) à 0,344 mg/kg (cumin), nécessitant une vigilance car le cadmium est toxique même à faibles doses. Le nickel varie de 0,003 mg/kg (piment) à 0,651 mg/kg (cumin), et bien qu'il soit moins préoccupant, des niveaux élevés peuvent entraîner des effets indésirables sur la santé. Les concentrations de cobalt sont relativement faibles, allant de 0,086 mg/kg (cumin) à 0,125 mg/kg (poivron rouge), le cobalt étant essentiel en petites quantités mais toxique à des niveaux élevés. Le manganèse présente des variations notables, avec des concentrations de 4,115 mg/kg (cannelle) à 17,317 mg/kg (poivron rouge), et bien qu'il soit nécessaire à la santé, des niveaux excessifs peuvent poser des problèmes. Le fer est présent en quantités significatives, atteignant 303,32 mg/kg dans le cumin, alors que le piment en contient 32,146 mg/kg ; bien qu'essentiel, des niveaux excessifs peuvent représenter un risque pour les personnes souffrant d'hémochromatose. Les concentrations de cuivre varient de 1,895 mg/kg (cannelle) à 3,837 mg/kg (poivron rouge), et bien qu'essentiel, un excès peut entraîner des troubles gastro-intestinaux. Enfin, le zinc est abondant, avec des niveaux de 14,992 mg/kg (cannelle) à 193,058 mg/kg (piment), et ces concentrations sont généralement dans des limites sûres pour la consommation humaine.

**Tableau (IV-11) :** Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés de Naâma.

metal	cumin	piment	poivron rouge	ras Elhanot	cannelle
<b>Cr</b>	0,399±0,009	0,407±0,022	0,359±0,030	0,261±0,401	0,350±0,018
<b>Pb</b>	0,428±0,032	0,285±0,019	0,287±0,036	0,374±0,014	0,418±0,030
<b>Cd</b>	0,344±0,014	0,025±0,006	0,021±0,003	0,021±0,003	0,001±0,010
<b>Ni</b>	0,651±0,032	0,003±0,025	0,553±0,012	0,299±0,009	0,257±0,012
<b>Co</b>	0,086±0,005	0,102±0,003	0,125±0,009	0,106±0,11	0,113±0,028
<b>Mn</b>	9,159±2,216	11,162±0,464	17,317±0,214	14,543±0,347	4,115±0,242
<b>Fe</b>	303,32±1,06	32,146±1,268	113,406±1,197	37,954±19,490	29,009±1,255
<b>Cu</b>	2,703±0,079	2,534±0,059	3,837±0,081	3,90±0,849	1,895±0,456
<b>Zn</b>	52,405±1,731	193,058±6,777	61,251±1,905	80,831±1,112	14,992±0,935

**Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.**



**Figure (IV-9) :** Concentrations en métaux lourds dans les échantillons analysés du ville de Naâma

### 3.2.Évaluation des risques pour la santé liés à la consommation d'épices

Comme indiqué dans le Tableau 12.a. les valeurs d'EDI pour le Cr. le Pb. le Cd. le Ni. le Co et ont été calculées respectivement à  $4,36 \times 10^{-5} - 6,79 \times 10^{-5}$ ;  $4,75 \times 10^{-5} - 7,14 \times 10^{-4}$ ;  $2,6 \times 10^{-7} - 5,74 \times 10^{-5}$ ;  $6,15 \times 10^{-7} - 1,08 \times 10^{-4}$ ;  $1,44 \times 10^{-5} - 2,09 \times 10^{-5}$  dans le ville de Naâma et a  $2,96 \times 10^{-5} - 3,34 \times 10^{-4}$ ;  $6,89 \times 10^{-5} - 0,001$ ;  $9,45 \times 10^{-6} - 2,58 \times 10^{-5}$ ;  $9,01 \times 10^{-5} - 6,88 \times 10^{-5}$ ;  $2,05 \times 10^{-5} - 4,17 \times 10^{-5}$  dans le site Béchar et a de  $1,08 \times 10^{-5} - 3,16 \times 10^{-5}$ ;  $4,03 \times 10^{-5} - 1,52 \times 10^{-4}$ ;  $5 \times 10^{-7} - 1,93 \times 10^{-5}$ ;  $3,5 \times 10^{-6} - 6,18 \times 10^{-5}$ ;  $7 \times 10^{-6} - 4,75 \times 10^{-5}$  dans le site Adrar. On peut observer que les valeurs d'EDI varient en fonction des éléments et des sites. Les valeurs les plus élevées sont généralement observées à Béchar, tandis que les valeurs les plus faibles sont observées à Adrar. Les différences entre les sites peuvent être attribuées à des facteurs tels que les conditions de conservation et les niveaux de pollution (**Baig, J. A. et al 2022**).

Les valeurs de THQ les plus élevées pour le chrome se trouvent dans les échantillons de Béchar, en particulier dans le cumin (0,112) et le poivron rouge (0,054). Les valeurs de THQ les plus faibles pour le chrome se trouvent dans les échantillons d'Adrar, en particulier dans le ras Elhanot (0,003) et le poivron rouge (0,008). Pour le plomb, les valeurs de THQ les plus élevées se trouvent dans les échantillons de Béchar, en particulier dans le ras Elhanot (0,501) et la cannelle (0,097). Les valeurs de THQ les plus faibles pour le plomb se trouvent dans les échantillons d'Adrar, en particulier dans le ras Elhanot (0,011) et le cumin (0,015). Pour le cadmium, les valeurs de THQ les plus élevées se trouvent dans les échantillons de Naama, en particulier dans le cumin (0,057) et de Béchar, en particulier dans la cannelle (0,025). Les valeurs de THQ les plus faibles pour le cadmium se trouvent dans les échantillons d'Adrar, en particulier dans le ras Elhanot ( $5 \cdot 10^{-4}$ ) et le cumin (0,002). Pour le nickel, les valeurs de THQ les plus élevées se trouvent dans les échantillons de Béchar, en particulier dans le cumin (0,008) et le poivron rouge (0,006). Les valeurs de THQ les plus faibles pour le nickel se trouvent dans les échantillons d'Adrar, en particulier dans le cumin ( $1,75 \cdot 10^{-5}$ ) et le ras Elhanot ( $1,41 \cdot 10^{-4}$ ). Pour le cobalt, les valeurs de THQ les plus élevées se trouvent dans les échantillons de Béchar, en particulier dans le piment (0,014) et le cumin (0,010). Les valeurs de THQ les plus faibles pour le cobalt se trouvent dans les échantillons d'Adrar, en particulier dans le cumin (0,002) et le ras Elhanot (0,003).

Toutes les valeurs de THQ dans toutes les épices étaient inférieures à un. Indiquant que la consommation d'épices ne présente pas de risque potentiel pour la santé.

Le tableau 12.b. montre les valeurs d'EDI (indice de dose estimée) et de THQ (quotient de danger toxicologique) pour différents éléments (Fe, Mn, Cu et Zn) dans diverses épices (poivron rouge, cumin, ras Elhanot, piment et cannelle) provenant de trois sites différents (Naâma, Béchar et Adrar). Les valeurs d'EDI pour le cuivre sont similaires pour le poivron rouge, le cumin et le ras Elhanot à Naâma. Le piment présente une valeur de THQ plus élevée (0,013). À Béchar, les valeurs d'EDI sont plus élevées pour le poivron rouge et le cumin par rapport à Naâma. Le piment présente une valeur d'EDI non détectée. À Adrar, les valeurs d'EDI sont généralement plus faibles que celles de Naâma et Béchar. Les valeurs d'EDI pour



le manganèse sont similaires pour le poivron rouge, le cumin et le ras Elhanot à Naâma. Le piment présente une valeur de THQ plus élevée (0,007). À Béchar, les valeurs d'EDI sont plus élevées pour le poivron rouge et le cumin par rapport à Naâma. Le piment présente une valeur de THQ plus élevée (0,095). À Adrar, les valeurs d'EDI sont généralement plus faibles que celles de Naâma et Béchar. Les valeurs d'EDI pour le fer sont similaires pour le poivron rouge, le cumin et le ras Elhanot à Naâma. Le piment présente une valeur de THQ plus élevée (0,01). À Béchar, les valeurs d'EDI sont plus élevées pour le poivron rouge et le cumin par rapport à Naâma. Le piment présente une valeur de THQ plus élevée (0,03181). À Adrar, les valeurs d'EDI sont généralement plus faibles que celles de Naâma et Béchar. Les mêmes tendances s'observent pour le zinc.

*Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.*

Tableau (IV-12.a.) Valeurs EDI, THQ et HI des métaux lourds dans différentes épices.

Ville		poivron rouge		cumin		ras Elhanot		piment		cannelle	
		EDI.	THQ	EDI.	THQ	EDI.	THQ	EDI.	THQ	EDI.	THQ
Naâma	Cr	$5,99.10^{-5}$	0,019	$6,66.10^{-5}$	0,022	$4,36.10^{-5}$	0,014	$6,79.10^{-5}$	0,022	$5,84.10^{-5}$	0,019
	Pb	$4,79.10^{-5}$	0,013	$7,14.10^{-4}$	0,204	$6,24.10^{-5}$	0,017	$4,75.10^{-5}$	0,013	$6,97.10^{-5}$	0,019
	Cd	$3,54.10^{-6}$	0,003	$5,74.10^{-5}$	0,057	$3,65.10^{-6}$	0,003	$4,27.10^{-6}$	0,004	$2,6.10^{-7}$	$2,6.10^{-4}$
	Ni	$9,21.10^{-5}$	0,004	$1,08.10^{-4}$	0,005	$4,98.10^{-5}$	0,002	$6,15.10^{-7}$	$3,075.10^{-5}$	$4,28.10^{-5}$	0,002
	Co	$2,09.10^{-5}$	0,006	$1,44.10^{-5}$	0,004	$1,76.10^{-5}$	0,005	$1,71.10^{-5}$	0,006	$1,89.10^{-5}$	0,006
	HI		0,046		0,292		0,041		0,045		0,046
Béchar	Cr	$1,63.10^{-4}$	0,054	$3,34.10^{-4}$	0,112	$1,61.10^{-4}$	0,053	$2,96.10^{-5}$	0,010	$8,41.10^{-5}$	0,028
	Pb	$1,73.10^{-4}$	0,049	$1,65.10^{-4}$	0,047	0,001	0,501	$6,89.10^{-5}$	0,020	$3,41.10^{-4}$	0,097
	Cd	$1,94.10^{-5}$	0,019	$9,45.10^{-6}$	0,009	$8,43.10^{-6}$	0,008	$6,41.10^{-6}$	0,006	$2,58.10^{-5}$	0,025
	Ni	$1,27.10^{-4}$	0,006	$1,63.10^{-4}$	0,008	$9,01.10^{-5}$	0,004	$4,45.10^{-5}$	0,002	$6,88.10^{-5}$	0,003
	Co	$2,86.10^{-5}$	0,009	$3,167.10^{-5}$	0,011	$2,6.10^{-5}$	0,008	$4,17.10^{-5}$	0,014	$2,05.10^{-5}$	0,006
	HI		0,137		0,187		0,574		0,052		0,159
Adrar	Cr	$2,48.10^{-5}$	0,008	$3,16.10^{-5}$	0,010	$1,08.10^{-5}$	0,003	$2,58.10^{-5}$	0,008	$2.10^{-5}$	0,006
	Pb	$9,56.10^{-5}$	0,027	$5,4.10^{-5}$	0,015	$4,03.10^{-5}$	0,011	$1,52.10^{-4}$	0,043	$1,44.10^{-4}$	0,041
	Cd	$1,46.10^{-5}$	0,014	$2,06.10^{-6}$	0,002	$5.10^{-7}$	$5.10^{-4}$	$1,93.10^{-5}$	0,019	$6,5.10^{-6}$	0,006
	Ni	$6,18.10^{-5}$	$3,091.10^{-4}$	$3,5.10^{-6}$	$1,75.10^{-5}$	$2,83.10^{-5}$	$1,41.10^{-4}$	$1,94.10^{-5}$	$9,72.10^{-5}$	$4,02.10^{-5}$	$2,01.10^{-4}$
	Co	$1,31.10^{-5}$	0,003	$7.10^{-6}$	0,002	$1,2.10^{-5}$	0,003	$1,15.10^{-5}$	0,003	$4,75.10^{-5}$	0,013
	HI		0,052		0,029		0,017		0,073		0,066

On peut observer que les valeurs de THQ varient selon les régions et les éléments minéraux étudiés. Pour le cuivre (Cu), les valeurs de THQ pour la région de Naâma sont inférieures à 1 pour tous les aliments, indiquant un faible risque potentiel. En revanche, pour la région de Béchar, les valeurs de THQ pour le poivron rouge, le cumin et le piment sont supérieures à 1, indiquant un risque potentiel plus élevé. Pour la région d'Adrar, les valeurs de THQ pour le cumin sont supérieures à 1, indiquant également un risque potentiel plus élevé. Pour le manganèse (Mn), les valeurs de THQ pour la région de Naâma sont inférieures à 1 pour tous les aliments, indiquant un faible risque potentiel. En revanche, pour la région de Béchar, les valeurs de THQ pour le poivron rouge et la cannelle sont supérieures à 1, indiquant un risque potentiel plus élevé. Pour la région d'Adrar, les valeurs de THQ pour le poivron rouge sont supérieures à 1, indiquant également un risque potentiel plus élevé. En ce qui concerne le fer (Fe) et le zinc (Zn), les valeurs de THQ pour la région de Naâma sont inférieures à 1 pour tous les aliments, indiquant un faible risque potentiel. En revanche, pour la région de Béchar, les valeurs de THQ pour le poivron rouge, le cumin et le piment sont supérieures à 1, indiquant un risque potentiel plus élevé pour le fer. Pour le zinc, les valeurs de THQ pour la région de Béchar sont également supérieures à 1 pour le poivron rouge, le cumin et la cannelle, indiquant un risque potentiel plus élevé. En comparant les résultats entre les régions, on peut noter que la région de Béchar présente des valeurs de THQ plus élevées pour plusieurs éléments minéraux et aliments, ce qui indique un risque potentiel plus élevé. Les régions de Naâma et Adrar présentent généralement des valeurs de THQ inférieures à 1, indiquant un faible risque potentiel. Toutefois, il est important de noter que ces résultats doivent être interprétés avec prudence et qu'une étude plus approfondie est nécessaire pour évaluer les risques potentiels associés à la consommation de ces éléments minéraux.

Toutes les valeurs de THQ dans toutes les épices étaient inférieures à un. Indiquant que la consommation d'épices ne présente pas de risque potentiel pour la santé.

*Chapitre 4: Évaluation de la teneur en métaux lourds toxiques de certaines épices et évaluation des risques pour la santé humaine dans trois régions différentes (Béchar, Naâma, Adrar) situées en sud-ouest Algérie.*

Tableau (IV-12.b.) Valeurs EDI, THQ et HI des métaux lourds dans différentes épices.

Site		poivron rouge		cumin		ras Elhanot		piment		cannelle	
		EDI.	THQ	EDI.	THQ	EDI.	THQ	EDI.	THQ	EDI.	THQ
Naâma	Cu	$6,39.10^{-4}$	$6,39.10^{-4}$	$4,50.10^{-4}$	$4,51.10^{-4}$	$6,501.10^{-4}$	$6,50.10^{-4}$	$4,223.10^{-4}$	0,013	$3,159.10^{-4}$	0,005
	Mn	0,003	0,003	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001	0,007	$6,85.10^{-4}$	0,006
	Fe	0,019	0,019	0,050	0,050	0,006	0,006	0,005	0,01	0,005	0,008
	Zn	0,01	0,01	0,008	0,008	0,013	0,013	0,032	0,107	0,002	0,008
	HI		0,032		0,059		0,021		0,137		0,027
Béchar	Cu	0,001	0,037	$4,518.10^{-4}$	0,011	$3,539.10^{-4}$	0,008	ND	ND	$1,504.10^{-4}$	0,004
	Mn	0,005	0,037	0,002	0,020	0,005	0,042	$1,306.10^{-4}$	$9,332.10^{-4}$	0,013	0,095
	Fe	0,109	0,142	0,084	0,120	0,156	0,222	0,022	0,032	0,186	0,266
	Zn	0,018	0,059	0,023	0,077	0,0113	0,038	$3,4.10^{-6}$	$1,133.10^{-5}$	0,030	0,101
	HI		0,275		0,228		0,31		0,033		0,466
Adrar	Cu	$1,36.10^{-4}$	0,003	$5,36.10^{-4}$	0,013	$6,233.10^{-5}$	0,001	$1,076.10^{-4}$	0,002	ND	ND
	Mn	0,007	0,052	0,001	0,01	$8,49.10^{-4}$	0,006	0,007	0,055	$3,133.10^{-5}$	$2,238.10^{-4}$
	Fe	0,059	0,085	0,043	0,062	0,01	0,014	0,022	0,031	0,025	0,029
	Zn	0,005	0,017	0,004	0,013	0,001	0,004	0,004	0,015	$8,5.10^{-6}$	$2,83.10^{-5}$
	HI		0,157		0,098		0,025		0,103		0,029

#### **4. Conclusion**

Sur la base des résultats obtenus, en conclusion, Cette étude a permis d'évaluer la composition chimique et les concentrations de divers métaux lourds dans des échantillons d'épices couramment utilisées (poivron rouge, piment, cumin, ras el hanout, gingembre, cannelle) provenant de trois villes différentes (Naâma, Béchar et Adrar). Les résultats montrent que la plupart des métaux lourds analysés (chrome, plomb, cadmium, nickel, cobalt) se situent dans les limites maximales admissibles définies par l'OMS et l'UE, indiquant un faible risque toxicologique pour la consommation de ces épices. Cependant, certaines épices, comme le piment et le poivron rouge, présentent des concentrations plus élevées pour certains métaux tels que le plomb et le cadmium, ce qui nécessite une attention particulière.

Les oligo-éléments essentiels (manganèse, fer, zinc et cuivre) ont également été détectés en quantités variables. Bien qu'ils soient nécessaires pour le métabolisme humain, des concentrations élevées, notamment de manganèse et de fer, peuvent présenter des risques pour la santé s'ils sont consommés en excès sur le long terme.

Les valeurs d'EDI (Estimation de la Dose Quotidienne) et de THQ (Quotient de Danger Toxicologique) calculées pour les différents métaux présents dans les épices montrent que la consommation de ces épices ne présente pas de risque potentiel pour la santé, car toutes les valeurs de THQ sont inférieures à un. Cependant, il est recommandé de poursuivre les recherches, notamment sur la variabilité des concentrations en métaux selon les pratiques agricoles, les conditions environnementales, et les méthodes de conservation et de stockage.

Dans l'ensemble, la qualité des épices analysées semble globalement satisfaisante, mais une surveillance continue et un contrôle rigoureux des pratiques de conservation et de stockage dans les magasins d'épices sont nécessaires pour garantir leur innocuité. Une attention particulière doit être accordée aux concentrations en métaux lourds dans certaines épices comme le piment et le poivron rouge, afin de prévenir les risques potentiels pour la santé publique.

## 5. Les références

### A

Adamson, M. W. (2004). *Food in medieval times*. Greenwood Press.

Adeyeye, E. I., & Faleye, F. J. (2007). Mineral components for health from animal food products. *Journal of Nutrition & Food Sciences*, 37(3), 150-167.

Agarwal, U., Pathak, D. P., Kapoor, G., Bhutani, R., Roper, R., Gupta, V., & Kant, R. (2017). Review on *Cuminum cyminum* – Nature's magical seeds. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*, 9(9), 180-187.

Aifa, S., & M., S. (2015). Cumin (*Cuminum cyminum* L.) : des usages traditionnels aux applications biomédicales potentielles. *Chemistry & Biodiversity*, 12, 733-742.  
<https://doi.org/10.1002/cbdv.201400230>

Al-Dhubiab, B. E. (2012). Applications pharmaceutiques et profil phytochimique de *Cinnamomum burmannii*. *Pharmacognosy Reviews*, 6(12), 125-131.  
<https://doi.org/10.4103/0973-7847.99948>

Al-Snafi, A. E. (2016). Activités pharmacologiques de *Cuminum cyminum* : une revue. *IOSR Journal of Pharmacy*, 6(6), 46-65.

Amer, M. M., Sabry, B. A., Marrez, D. A., Hathout, A. S., & Fouzy, A. S. (2019). Évaluation de l'exposition aux résidus de métaux lourds dans certains fruits égyptiens. *Toxicology Reports*, 6, 538-543. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.05.017>

Anderson, G. J., & Frazer, D. M. (2017). Compréhension actuelle de l'homéostasie du fer. *The American Journal of Clinical Nutrition*, 106, 1559S-1566S.  
<https://doi.org/10.3945/ajcn.117.155804>

Anderson, R. A., Zhan, Z., Luo, R., Guo, X., Guo, Q., Zhou, J., ... Stoecker, B. J. (2016). L'extrait de cannelle réduit la glycémie, l'insuline et le cholestérol chez les personnes ayant une glycémie élevée. *Journal of Traditional and Complementary Medicine*, 6(4), 332-336.  
<https://doi.org/10.1016/j.jtcme.2015.03.005>

Avula, B., Smillie, T. J., Wang, J.-H., Zweigenbaum, J., & Khan, I. A. (2015). Authentification de la vraie cannelle (*Cinnamomum verum*) par analyse directe en temps réel (DART)-QToF-MS. *Food Additives & Contaminants: Part A*, 32, 1-8.  
<https://doi.org/10.1080/19440049.2014.971334>

### B

Baig, J. A., Chandio, I. G., Kazi, T. G., Afridi, H. I., Akhtar, K., Junaid, M., ... Malghani, N. A. (2022). Risk assessment of macronutrients and minerals by processed, street, and restaurant traditional Pakistani foods: A case study. *Biological Trace Element Research*, 1–14. <https://doi.org/10.1007/s12011-022-03188-w>

Bansal, A., Bansal, V., & Singh, R. (2014). Cumin: A spice or a drug? *World Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2(5), 507–515.

Bass, J. K., & Chan, G. M. (2006). Calcium nutrition and metabolism during infancy. *Nutrition*, 22(10), 1057–1066. <https://doi.org/10.1016/j.nut.2006.06.003>

Butin, A. (2017). *Le gingembre : de son utilisation ancestrale à un avenir prometteur.*

## C

Cahuzac-Picaud, M. (2012). *Épices, herbes et aromates : usages culinaires et recettes* (pp. 109–116). Springer-Verlag.

Clere, N. (2018). Stress et troubles digestifs. *Actualités Pharmaceutiques*, 57(580), 43–46. <https://doi.org/10.1016/j.actpha.2018.07.010>

Cui, Y., Nie, L., Sun, W., Xu, Z., Wang, Y., Yu, J., ... Yao, H. (2019). Comparative and phylogenetic analyses of ginger (*Zingiber officinale*) in the family Zingiberaceae based on the complete chloroplast genome. *Plants*, 8(8), 283. <https://doi.org/10.3390/plants8080283>

## D

Dalby, A. (2000). *Dangerous tastes: The story of spices* (Vol. 1). University of California Press.

De Silva, D. A. M., Jeewanthi, R. K. C., Rajapaksha, R. H. N., Weddagala, W. M. T. B., Hirotsu, N., Shimizu, B. I., & Munasinghe, M. A. J. P. (2021). Clean vs. dirty labels: Transparency and authenticity of the labels of Ceylon cinnamon. *PLoS ONE*, 16(11), e0260474. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0260474>

Dutta, A., & Chakraborty, A. (2018). Cinnamon in anticancer armamentarium: A molecular approach. *Journal of Toxicology*, 2018, Article 8978731. <https://doi.org/10.1155/2018/8978731>

Duan, M., Li, T., Liu, B., Yin, S., Zang, J., Lv, C., ... Zhang, T. (2023). Zinc nutrition and dietary zinc supplements. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 63(9), 1277–1292. <https://doi.org/10.1080/10408398.2021.1957895>

Douira, A., & Zidane, L. (2015). Étude ethnobotanique des plantes médicinales utilisées dans le traitement du diabète et des maladies cardiaques dans la région d'Izarène (Nord du Maroc). *Journal of Applied Biosciences*, 86, 7940–7956.

## F

Fatima, T., Beenish, N. B., Gani, G., Qadri, T., & Bhat, T. A. (2018). Antioxidant potential and health benefits of cumin. *Journal of Medicinal Plants Studies*, 6, 232–236.

Foine, A. (2017). *Les Zingibéracées en phytothérapie : l'exemple du gingembre*.

## I – J

Idrees, S., Hanif, M. A., Ayub, M. A., Hanif, A., & Ansari, T. M. (2020). Chili pepper. In *Medicinal Plants of South Asia* (pp. 113–124). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102659-5.00009-7>

Jani, D., & Gujarathi, J. (2016). Pharmacological appraisal of *Cuminum cyminum* L. in dysmenorrhoea: An Ayurvedic approach in consideration of current evidences. *International Journal of Ayurveda and Pharma Research*, 4(12), 29–35.

Jarrar Oulidi, A., Mikou, K., & Rachiq, S. (2019). Plantes médicinales utilisées dans la ville de Fès pour le traitement des pathologies digestives. *Journal of Applied Biosciences*, 28, 157–172.

## G

Garg, A. N., Kumar, A., Maheshwari, G., & Sharma, S. (2005). Isotope dilution analysis for the determination of zinc in blood samples of diabetic patients. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 263(1), 39–43.

Gangadharappa, H. V., Mruthunjaya, K., & Singh, R. P. (2017). *Cuminum cyminum* — A popular spice: An updated review. *Pharmacognosy Journal*, 9(3), 292–301. <https://doi.org/10.5530/pj.2017.3.51>

Gebeyehu, H., & Bayissa, L. (2020). Levels of heavy metals in soil and vegetables and associated health risks in Mojo area, Ethiopia. *PLoS ONE*, 15(1), e0227883.

Ghasemidehkordi, B., Malekirad, A. A., Nazem, H., Fazilati, M., Salavati, H., Shariatifar, N., ... Khaneghah, A. M. (2018). Concentration of lead and mercury in collected vegetables and herbs from Markazi province, Iran: A non-carcinogenic risk assessment. *Food and Chemical Toxicology*, 113, 204–210.

Gohari, A. R., & Saeidnia, S. (2011). A review on phytochemistry of *Cuminum cyminum* seeds and its standards from field to market. *Pharmacognosy Journal*, 3(25), 1–5. <https://doi.org/10.5530/pj.2011.25.1>



Gunia-Krzyżak, A., Słoczyńska, K., Popiół, J., Marona, H., & Pękala, E. (2018). Cinnamic acid derivatives in cosmetics: Current use and future prospects. *International Journal of Cosmetic Science*, 40(4), 356–366.

Ghayur, M. N., Khan, A. H., Gilani, A. H., et al. (2007). Ginger facilitates cholinergic activity possibly due to blockade of muscarinic autoreceptors in rat stomach fundus. [Données bibliographiques incomplètes — revue ou volume manquant].

## H

Hajlaoui, H., Mighri, H., Noumi, E., Snoussi, M., Trabelsi, N., Ksouri, R., & Bakhrouf, A. (2010). Chemical composition and biological activities of Tunisian *Cuminum cyminum* L. essential oil: A high effectiveness against *Vibrio* spp. strains. *Food and Chemical Toxicology*, 48(8–9), 2186–2192. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2010.05.044>

Haniadka, R., Rajeev, A. G., Palatty, P. L., Arora, R., & Baliga, M. S. (2012). *Zingiber officinale* (ginger) as an anti-emetic in cancer chemotherapy: A review. *The Journal of Alternative and Complementary Medicine*, 18(5), 440–444.

Han, X., & Parker, T. L. (2017). Antiinflammatory activity of cinnamon (*Cinnamomum zeylanicum*) bark essential oil in a human skin disease model. *Phytotherapy Research*, 31(7), 1034–1038.

Haw, S. G. (2017). Cinnamon, cassia, and ancient trade. *Journal of Ancient History and Archaeology*, 4(1), 5–18.

Herber, R. F. M., & Stoepler, M. (Eds.). (1994). *Trace element analysis in biological specimens*. Elsevier.

Jomova, K., Makova, M., Alomar, S. Y., Alwasel, S. H., Nepovimova, E., Kuca, K., ... Valko, M. (2022). Essential metals in health and disease. *Chemico-Biological Interactions*, 110173. <https://doi.org/10.1016/j.cbi.2022.110173>

## K

Kemi, V. E., Kärkkäinen, M. U., & Lamberg-Allardt, C. J. (2006). High phosphorus intakes acutely and negatively affect Ca and bone metabolism in a dose-dependent manner in healthy young females. *British Journal of Nutrition*, 96(3), 545–552. <https://doi.org/10.1079/BJN20061703>

Kemi, V. E., Kärkkäinen, M. U., Rita, H. J., Laaksonen, M. M., Outila, T. A., & Lamberg-Allardt, C. J. (2010). Low calcium:phosphorus ratio in habitual diets affects serum parathyroid hormone concentration and calcium metabolism in healthy women with adequate calcium intake. *British Journal of Nutrition*, 103(4), 561–568. <https://doi.org/10.1017/S0007114509992462>

Khan, S., Farooq, R., Shahbaz, S., Khan, M. A., & Sadique, M. (2009). Health risk assessment of heavy metals for population via consumption of vegetables. *World Applied Sciences Journal*, 6(12), 1602–1606.

Koletzko, B., Baker, S., Cleghorn, G., Neto, U. F., Gopalan, S., Hernell, O., ... Zong, X. N. (2005). Global standard for the composition of infant formula: Recommendations of an ESPGHAN coordinated international expert group. *Journal of Pediatric Gastroenterology and Nutrition*, 41(5), 584–599. <https://doi.org/10.1097/01.mpg.0000172092.99855.a0>

Kunnumakkara, A. B., Koca, C., Dey, S., Gehlot, P., Yodkeeree, S., Danda, D., ... Aggarwal, B. B. (2009). Traditional uses of spices: An overview. In B. B. Aggarwal & A. B. Kunnumakkara (Eds.), *Molecular targets and therapeutic uses of spices: Modern uses for ancient medicine* (pp. 1–24). World Scientific.

Kumar, A., Nair, A. G. C., Reddy, A. V. R., & Garg, A. N. (2005). Availability of essential trace elements in Ayurvedic Indian medicinal herbs using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 266(2), 377–384.

Kumar, S., Kumari, R., & Mishra, S. (2019). Pharmacological properties and their medicinal uses of *Cinnamomum*: A review. *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 71(12), 1735–1761. <https://doi.org/10.1111/jphp.13114>

## M

Ma, J., & Betts, N. M. (2000). Zinc and copper intakes and their major food sources for older adults in the 1994–96 continuing survey of food intakes by individuals (CSFII). *The Journal of Nutrition*, 130(11), 2838–2843. <https://doi.org/10.1093/jn/130.11.2838>

Marx, W. M., Teleni, L., McCarthy, A. L., Vitetta, L., McKavanagh, D., Thomson, D., & Isenring, E. (2013). Ginger (*Zingiber officinale*) and chemotherapy-induced nausea and vomiting: A systematic literature review. *Nutrition Reviews*, 71(4), 245–254. <https://doi.org/10.1111/nure.12015>

Meseret, M., Ketema, G., & Kassahun, H. (2020). Health risk assessment and determination of some heavy metals in commonly consumed traditional herbal preparations in Northeast Ethiopia. *Journal of Chemistry*, 2020, Article 8746035. <https://doi.org/10.1155/2020/8746035>

Messaoudi, M., Benarfa, A., Ouakouak, H., & Begaa, S. (2022). Determination of some chemical elements of common spices used by Algerians and possible health risk assessment. *Biological Trace Element Research*, 200(5), 2498–2509. <https://doi.org/10.1007/s12011-021-03091-4>

Mnif, S., & Aifa, S. (2015). Cumin (*Cuminum cyminum* L.) from traditional uses to potential biomedical applications. *Chemistry & Biodiversity*, 12(5), 733–742. <https://doi.org/10.1002/cbdv.201400305>

Moussaoui, D. (2016). *Contribution à l'étude morphométrique de Leucaena leucocephala (Lam.) dans la région d'Adrar* (Mémoire de Master II en écologie et environnement, Option : Écologie Végétale et Environnement).

Muggeridge, M., & Clay, M. (2001). Quality specifications for herbs and spices. In K. V. Peter (Ed.), *Handbook of herbs and spices* (Vol. 1, pp. 13–21). Woodhead Publishing.

## N

Nakano, M., Nakamura, Y., Miyazaki, A., & Takahashi, J. (2021). Zinc pharmacotherapy for elderly osteoporotic patients with zinc deficiency in a clinical setting. *Nutrients*, *13*(6), 1814. <https://doi.org/10.3390/nu13061814>

Nieman, D. C., Butterworth, D. E., & Nieman, C. N. (1992). *Nutrition*. Wm. C. Brown Publishers.

Neter, J., Kutner, M. H., Nachtsheim, C. J., & Wasserman, W. (1996). *Applied linear statistical models* (4th ed.). Irwin.

Pandey, S., Patel, M. K., Mishra, A., & Jha, B. (2015). Physio-biochemical composition and untargeted metabolomics of cumin (*Cuminum cyminum* L.) make it promising functional food and help in mitigating salinity stress. *PLoS ONE*, *10*(12), e0145355. <https://doi.org/10.1371/journal.pone.0145355>

## P

Pamela, W. (1987). *The Encyclopedia of Herbs and Spices*. Marshall Cavendish Books Ltd.

Potortì, A. G., Turco, V. L., & Di Bella, G. (2021). Chemometric analysis of elements content in Algerian spices and aromatic herbs. *LWT*, *138*, 110643. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.110643>

Prasad, A. S. (2020). Zinc in human health. In *Personalized medicine in relation to redox state, diet and lifestyle* (pp. 469–508). Springer. [https://doi.org/10.1007/978-3-030-44678-9\\_22](https://doi.org/10.1007/978-3-030-44678-9_22)

Prasad, R., & Shivay, Y. S. (2020). Agronomic biofortification of plant foods with minerals, vitamins and metabolites with chemical fertilizers and liming. *Journal of Plant Nutrition*, *43*(10), 1534–1554. <https://doi.org/10.1080/01904167.2020.1725172>

## R

Rana, P., Liaw, S.-Y., Lee, M.-S., & Sheu, S.-C. (2021). Discrimination of four *Cinnamomum* species with physico-functional properties and chemometric techniques: Application of PCA and MDA models. *Foods*, *10*, 2871. <https://doi.org/10.3390/foods10112871>

Rai, N., Yadav, S., Verma, A., Tiwari, L., & Kr Sharma, R. (2012). A monographic profile on quality specifications for a herbal drug and spice of commerce — *Cuminum cyminum* L. *Cloud Publications International Journal of Advanced Herbal Science and Technology*, 1(1), 1–12.

Ravindran, P. N., Johny, A. K., & Nirmal Babu, K. (2002). Spices in our daily life. In *Satabdi Smaranika* (Vol. 2). Arya Vaidya Sala, Kottakkal.

Roohani, N., Hurrell, R., Kelishadi, R., & Schulin, R. (2013). Zinc and its importance for human health: An integrative review. *Journal of Research in Medical Sciences*, 18(2), 144–157.

Ravi, R., Prakash, M., & Bhat, K. K. (2013). Characterization of aroma active compounds of cumin (*Cuminum cyminum* L.) by GC-MS, E-Nose, and sensory techniques. *International Journal of Food Properties*, 16(5), 1048–1058.  
<https://doi.org/10.1080/10942912.2011.576356>

## S

Sachan, A. K., Kumar, S., Kumari, K., & Singh, D. (2018). Medicinal uses of spices used in our traditional culture: Worldwide. *Journal of Medicinal Plants Studies*, 6(3), 116–122.

Saletovic, M., Hodzic, Z., Banjanin, B., & Kesic, A. (2011). Bioavailability of microelements (Cu, Zn, Mn) in medicinal plants. *HealthMED*, 5(5), 1358–1364.

Sax, L. (2001). The Institute of Medicine's "Dietary Reference Intake" for phosphorus: A critical perspective. *Journal of the American College of Nutrition*, 20(4), 271–278.

Schink, A., Naumoska, K., Kitanovski, Z., Kampf, C. J., Fröhlich-Nowoisky, J., Thines, E., ... Lucas, K. (2018). Anti-inflammatory effects of cinnamon extract and identification of active compounds influencing the TLR2 and TLR4 signaling pathways. *Food & Function*, 9(11), 5950–5964. <https://doi.org/10.1039/C8FO01336K>

Shinjyo, N., Waddell, G., & Green, J. (2020). A tale of two cinnamons: A comparative review of the clinical evidence of *Cinnamomum verum* and *C. cassia* as diabetes interventions. *Journal of Herbal Medicine*, 21, 100342. <https://doi.org/10.1016/j.hermed.2020.100342>

Shishehbor, F., Rezaeyan Safar, M., Rajaei, E., & Haghizadeh, M. H. (2018). Cinnamon consumption improves clinical symptoms and inflammatory markers in women with rheumatoid arthritis. *Journal of the American College of Nutrition*, 37(8), 685–690.  
<https://doi.org/10.1080/07315724.2017.1412071>

Singare, P., Lokhande, R., Andhale, M., & Acharya, R. (2010). Availability of essential trace elements in Ayurvedic Indian medicinal herbs using instrumental neutron activation analysis and atomic absorption spectroscopy. *World Journal of Science, Technology and Sustainable Development*, 7(2), 175–190.

Srinivasan, K. (2018). Cumin (*Cuminum cyminum*) and black cumin (*Nigella sativa*) seeds: Traditional uses, chemical constituents, and nutraceutical effects. *Food Quality and Safety*, 2(1), 1–16. <https://doi.org/10.1093/fqsafe/fyx031>

Sun, R., Wang, J., Feng, J., & Cao, B. (2022). Zinc in cognitive impairment and aging. *Biomolecules*, 12(7), 1000. <https://doi.org/10.3390/biom12071000>

Suriyagoda, L., Mohotti, A. J., Vidanarachchi, J. K., Kodithuwakku, S. P., Chathurika, M., Bandaranayake, P. C., ... Beneragama, C. K. (2021). "Ceylon cinnamon": Much more than just a spice. *Plants, People, Planet*, 3(4), 319–336. <https://doi.org/10.1002/ppp3.10197>

TAŞGIN, E. (2017). Macronutrients and micronutrients in nutrition. *International Journal of Innovative Research and Reviews*, 1(1), 10–15.

Tiwari, S., & Talreja, S. (2020). Importance of *Cinnamomum tamala* in the treatment of various diseases. *Pharmacognosy Journal*, 12(6), 1792–1796. <https://doi.org/10.5530/pj.2020.12.255>

Tinello, F., & Lante, A. (2019). Valorisation of ginger and turmeric peels as source of natural antioxidants. *Plant Foods for Human Nutrition*, 74(3), 443–445. <https://doi.org/10.1007/s11130-019-00753-4>

## U

Underwood, E. J. (1997). *Trace elements in human and animal nutrition* (4th ed.). Academic Press.

U.S. Environmental Protection Agency. (2011). *Risk-based concentration table*. Washington, DC: Author.

## V

Vanholder, R., Cornelis, R., Dhondt, A., & Lameire, N. (2002). The role of trace elements in uraemic toxicity. *Nephrology Dialysis Transplantation*, 17(suppl\_2), 2–8. [https://doi.org/10.1093/ndt/17.suppl\\_2.2](https://doi.org/10.1093/ndt/17.suppl_2.2)

Verma, S. (2016). A review study on valuable Ayurvedic plant *Cuminum cyminum* Linn: Apiaceae. *World Journal of Pharmaceutical and Life Sciences*, 2(6), 108–113.

## W

Weerasekera, A. C., Samarasinghe, K., de Zoysa, H. K. S., Bamunuarachchige, T. C., & Waisundara, V. Y. (2021). *Cinnamomum zeylanicum*: Morphology, antioxidant properties and bioactive compounds. In *Antioxidants*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97653>

World Health Organization. (2004). *Manganese in drinking-water: Background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality* (No. WHO/SDE/WSH/03.04/104). World Health Organization.

## Y

Yruela, I. (2013). Transition metals in plant photosynthesis. *Metallomics*, 5(9), 1090–1109. <https://doi.org/10.1039/c3mt20206g>

## Z

Zare, R., Nadjarzadeh, A., Zarshenas, M. M., Shams, M., & Heydari, M. (2019). Efficacy of cinnamon in patients with type II diabetes mellitus: A randomized controlled clinical trial. *Clinical Nutrition*, 38(2), 549–556. <https://doi.org/10.1016/j.clnu.2018.03.019>

Zhang, J., Ye, K. P., Zhang, X., Pan, D. D., Sun, Y. Y., & Cao, J. X. (2017). Antibacterial activity and mechanism of action of black pepper essential oil on meat-borne *Escherichia coli*. *Frontiers in Microbiology*, 7, 2094. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2016.02094>

Zhou, W., Liang, Z., Li, P., Zhao, Z., & Chen, J. (2018). Tissue-specific chemical profiling and quantitative analysis of bioactive components of *Cinnamomum cassia* by combining laser-microdissection with UPLC-Q/TOF-MS. *Chemistry Central Journal*, 12, 71. <https://doi.org/10.1186/s13065-018-0431-1>

Zhou, Y.-Q., Liu, H., He, M.-X., Wang, R., Zeng, Q.-Q., Wang, Y., Ye, W.-C., & Zhang, Q.-W. (2018). A review of the botany, phytochemical, and pharmacological properties of galangal. In *Natural and Artificial Flavoring Agents and Food Dyes* (pp. 351–396). Elsevier.

# ***CONCLUSION GÉNÉRALE***

### Conclusion Générale

Cette étude a pour objectif d'évaluer le degré de contamination des plantes médicinales et des épices utilisées par la population du sud-ouest algérien par les métaux lourds, ainsi que de vérifier la fiabilité des méthodes analytiques employées pour la détermination de ces contaminants.

Des méthodes d'analyse basées sur la spectroscopie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-OES) et la fluorescence X (XRF) ont été appliquées. La validation de ces méthodes a été effectuée conformément aux normes internationales d'assurance qualité analytique, en évaluant la justesse, la précision, la répétabilité, la robustesse ainsi que les limites de détection et de quantification. Les coefficients de corrélation ont dépassé 0,9994, les rendements de récupération se sont situés entre 80 et 110 %, tandis que les incertitudes absolues variaient entre 0,004 et 0,723. Ces résultats confirment la fiabilité, la sensibilité et la reproductibilité de la méthode analytique proposée, et garantissent la crédibilité des résultats obtenus.

Les résultats d'analyse des plantes médicinales ont montré que les concentrations en métaux lourds tels que le cadmium, le plomb et le nickel restent globalement dans les limites autorisées au niveau international, bien que des différences aient été observées entre les espèces végétales. Certaines plantes, telles que *Ammodaucus leucotrichus* et *Warionia saharae*, se sont révélées riches en éléments bénéfiques comme le calcium et le phosphore, mais contenaient également de faibles quantités de métaux toxiques nécessitant une surveillance continue. En revanche, *Juniperus phoenicea L* a présenté des niveaux plus faibles en métaux lourds, ce qui le rend plus sûr pour l'usage médicinal.

Concernant les épices étudiées (piment rouge, cumin, ras el-hanout, gingembre et cannelle), les résultats ont montré que la majorité des échantillons respectaient les normes internationales établies par l'Organisation mondiale de la santé (OMS) et l'Union européenne. Toutefois, certains échantillons de piment rouge et de paprika ont révélé des concentrations relativement élevées en plomb et en cadmium par rapport aux autres épices. Les analyses ont également montré la présence de fer, de manganèse, de cuivre et de zinc à des niveaux nutritionnellement bénéfiques, mais pouvant présenter des risques pour la santé en cas de consommation excessive et prolongée.

L'évaluation sanitaire, fondée sur les indicateurs de la dose journalière estimée (EDI) et de l'indice de risque toxicologique (THQ), a révélé que toutes les valeurs obtenues étaient inférieures à 1, indiquant ainsi qu'une consommation normale de ces plantes et épices ne présente pas de risque sanitaire significatif.

L'étude des rapports minéraux (Ca/P, Fe/Zn, Zn/Cu) a mis en évidence des variations notables entre les espèces végétales, pouvant influencer l'absorption et l'équilibre des éléments minéraux dans l'organisme humain. Par exemple, un rapport Zn/Cu élevé pourrait réduire l'absorption du cuivre et perturber certaines activités enzymatiques à long terme.



## *Conclusion Générale*

---

En conclusion, les plantes médicinales et les épices commercialisées et consommées dans le sud-ouest algérien peuvent être considérées comme globalement sûres en ce qui concerne leur teneur en métaux lourds. Néanmoins, une surveillance régulière demeure nécessaire, notamment pour certaines espèces plus exposées à la contamination. Il est également recommandé d'améliorer les pratiques de récolte, de stockage et de conditionnement afin de garantir la qualité de ces ressources naturelles et de protéger la santé des consommateurs.

Ces résultats constituent une première étape vers une meilleure compréhension de la composition minérale des plantes et épices utilisées quotidiennement par la population, et ouvrent la voie à des recherches plus approfondies sur les interactions entre les pratiques agricoles, la pollution environnementale et la qualité des produits végétaux à usage médicinal et alimentaire en Algérie.

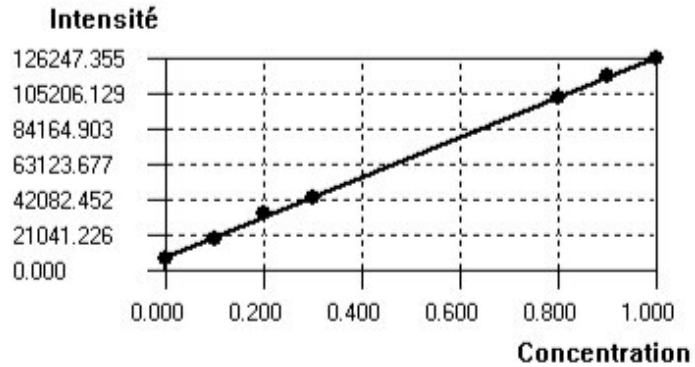
## Annexe

### Annexe 1 : Les Courbes d'étalonnage

**Raie :** Pb, 220.353 nm  
**Courbe d'étalonnage :**  $I = 8016 + 118947 * C$

Paramètre de la courbe

**Sigma :** 0.00777016  
**BEC :** 67.4 µg/l  
**LD :** \*\*\*  
**Corrél. :** 0.999854  
**Poids :** non utilisé

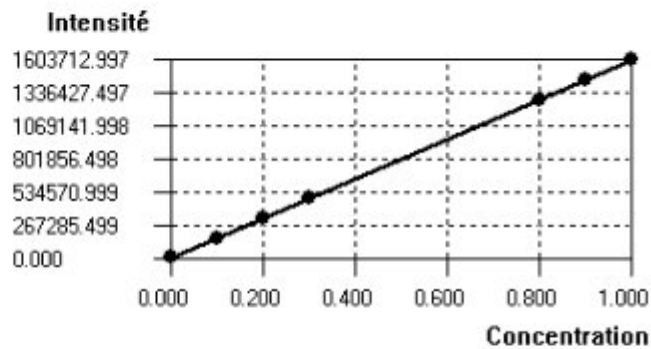


#	Nom d'échant.	Intensité	Conc. Chim.	Conc. calc.	RSD (%)	Valid.
1.	Etalon 01	7568.22	0	0 mg/l		Oui
2.	Etalon 02	19123.91	0.10	0.0934 mg/l	6.61	Oui
3.	Etalon 03	33338.10	0.20	0.213 mg/l	6.44	Oui
4.	Etalon 04	43537.65	0.30	0.299 mg/l	0.45	Oui
5.	Etalon 05	103017.72	0.80	0.799 mg/l	0.16	Oui
6.	Etalon 06	115802.85	0.90	0.906 mg/l	0.69	Oui
7.	Etalon 07	126247.35	1.00	0.994 mg/l	0.60	Oui

**Raie :** Cd, 228.802 nm  
**Courbe d'étalonnage :**  $I = 5749 + 1592644 * C$

Paramètre de la courbe

**Sigma :** 0.00283253  
**BEC :** 3.61 µg/l  
**LD :** \*\*\*  
**Corrél. :** 0.999981  
**Poids :** non utilisé



#	Nom d'échant.	Intensité	Conc. Chim.	Conc. calc.	RSD (%)	Valid.
1.	Etalon 01	8669.95	0	0.00183 mg/l		Oui
2.	Etalon 02	160683.96	0.10	0.0973 mg/l	2.72	Oui
3.	Etalon 03	326506.86	0.20	0.201 mg/l	0.70	Oui
4.	Etalon 04	484279.12	0.30	0.30 mg/l	0.15	Oui

## Annexe 2 : Un résultats d'un échantillon par ICP-OES

ICP-Spectroscopy: "ULTIMA-2" Nr.: 0.0.0.0.

Analysis report from: 24.02.2013 Run: analyse épi

Measurement parameters		Method: etalonnage standard	Plasma Flow: PL1	Pump Speed: 15	Nebulizer Flow: 0.01			
DateTime: 24.02.2013 2:00	Power: 1200	Sheath Flow: G1	Auxiliary Flow: 0.0	Argon Humidificator: No	Nebulizer Pressure: 2.67			
Time	EL	Line	Raw intensity	Skp. left	Skp. right	Net intensity	Solutio(C)	Sample(C)
Name: 2r4n	Type: Analysis	#: 1	Rack: Tube: Weight: 1.0000	Volume: 1.00	Dilution: 1.00			
WaveLength Calibration =>	Element: C	Ref.: 193.026	Calc.: 193.0260	Offset: 0.0187				
01:58:04	Cr	205.552	45 968.74	13 485.06		32 483.68	0.04	0.04
01:58:10	Cr	205.552	43 645.46	13 485.06		30 160.40	0.03	0.03
01:58:16	Cr	205.552	43 497.05	13 485.06		30 011.99	0.03	0.03
[Cr] = 0.04 mg/l			RSD: 5.31 %	Offset: 0.0078				
01:58:22	Zn	206.191	1 288 874.82		19 218.63	1 269 656.19	1.59	1.59
01:58:28	Zn	206.191	1 193 029.15		19 218.63	1 173 810.52	1.46	1.46
01:58:34	Zn	206.191	1 144 022.83		19 218.63	1 124 804.20	1.40	1.40
[Zn] = 1.48 mg/l			RSD: 6.27 %	Offset: 0.0015				
01:58:42	Pb	220.353	125 500.62	105 326.92		20 173.70	0.04	0.04
01:58:48	Pb	220.353	125 548.14	105 326.92		20 221.21	0.04	0.04
01:58:54	Pb	220.353	122 104.40	105 326.92		16 777.48	0.04	0.04
[Pb] = 0.04 mg/l			RSD: 7.33 %	Offset: -0.0028				
01:59:02	Cd	228.802	9 224.42	8 393.44		830.98	0.01	0.01
01:59:08	Cd	228.802	9 378.76	8 393.44		985.33	0.01	0.01
01:59:14	Cd	228.802	9 325.42	8 393.44		931.98	0.01	0.01
[Cd] = 0.01 mg/l			RSD: 2.01 %	Offset: -0.0008				
01:59:21	Ni	231.604	43 926.22	24 793.27		19 132.95	0.03	0.03
01:59:27	Ni	231.604	43 987.01	24 793.27		19 193.74	0.03	0.03
01:59:33	Ni	231.604	42 259.40	24 793.27		17 466.13	0.03	0.03
[Ni] = 0.03 mg/l			RSD: 4.29 %	Offset: -0.0031				
01:59:40	Co	238.892	31 889.99	26 661.17		5 228.82	0.01	0.01
01:59:46	Co	238.892	32 229.00	26 661.17		5 567.83	0.01	0.01
01:59:52	Co	238.892	32 295.69	26 661.17		5 634.52	0.01	0.01
[Co] = 0.01 mg/l			RSD: 2.33 %	Offset: 0.0000				
02:00:00	Mn	257.610	378 648.99	4 720.99		373 927.99	0.49	0.49
02:00:06	Mn	257.610	357 808.19	4 720.99		353 087.19	0.46	0.46
02:00:12	Mn	257.610	336 852.70	4 720.99		332 131.70	0.44	0.44
[Mn] = 0.46 mg/l			RSD: 5.89 %	Offset: -0.0015				
02:00:19	Fe	259.940	2 661 628.41	37 707.76		2 623 920.65	3.05 X	3.05 X
02:00:25	Fe	259.940	2 476 536.28	37 707.76		2 438 828.52	2.83 X	2.83 X
02:00:31	Fe	259.940	2 471 840.95	37 707.76		2 434 133.19	2.83 X	2.83 X
[Fe] = 2.90 X mg/l			RSD: 4.33 %	Offset: -0.0004				
02:00:39	Cu	324.754	142 048.93	43 358.42		98 690.51	0.14	0.14
02:00:45	Cu	324.754	186 819.89	43 358.42		143 461.46	0.20	0.20
02:00:51	Cu	324.754	197 329.10	43 358.42		153 970.67	0.22	0.22
[Cu] = 0.19 mg/l			RSD: 23.99 %	Offset: -0.0225				

## Annexe 3 : résultats d'un échantillon par XRF

Sample results				
Sample ident				
1 = P510				
Application	<Omnian>		Normalisation factor	6.966
Sequence	1 of 1			
Position	2			
Measurement time	16-Jan-2017 13:02:06			
Channel	Si5	P4	S4	
Line	KA	KA	KA	
Compound	Si	P	S	
Condition set	5.00 kV - 3000 uA - <none> - air	9.00 kV - 1666 uA - Ti - air	9.00 kV - 1666 uA - Ti - air	
LiveT (s)	194.698	159.065	159.065	
Iraw (cps)	80.536	291.551	114.213	
Inet (cps)	80.536	291.551	114.213	
Cone	0.804	0.156	6.853	
LLD	0.03	0.001	0.21	
Unit	%	%	%	
Minimum				
Maximum				
Channel	Cl4	Ca3	Fe2	
Line	KA	KA	KA	
Compound	Cl	Ca	Fe	
Condition set	9.00 kV - 1666 uA - Ti - air	12.00 kV - 1212 uA - Al-50 - air	20.00 kV - 678 uA - Al-200 - air	
LiveT (s)	159.065	152.623	149.889	
Iraw (cps)	1305.751	288.505	14.754	
Inet (cps)	1305.751	288.505	14.754	
Cone	87.695	4.475	25.1	
LLD	0.28	0.02	3.76	
Unit	%	%	ppm	
Minimum				
Maximum				

## Annexe 4 :

Photographie de l'appareil de spectroscopie ICP-OES Horiba Ultima 2



Le dispositif XRF de marque PANalytical

