

## Sommaire

Introduction.....	1
<b>CHAPITRE I : PRODUITS D'HERBORISTERIES.....</b>	<b>2</b>
I.1.Généralité sur les plantes médicinales.....	2
I.2.Utilisation des produits d'herboristerie.....	2
I.3.Toxicité due aux plantes.....	9
I.4.Mécanismes d'absorption des métaux lourds par les plantes.....	11
<b>CHAPITRE II LES MÉTAUX LOURDS.....</b>	<b>13</b>
II.1. Généralité des métaux lourds .....	13
II.2. Classification des métaux lourds.....	13
II.2.1. Plomb.....	15
II.2.2. Mercure.....	15
II.2.3. Cadmium.....	16
II.2.4. Chrome.....	16
II.2.5. Zinc.....	17
II.2.6. Cuivre.....	17
II.2.7. Nickel.....	18
II.3. Les sources naturelles des métaux lourds.....	19
II.3.1. La source de mercure.....	20
II.4. Utilisation des métaux lourds.....	21
II.4.1. Plomb .....	21
II.4.2. Cadmium.....	22
II.4.3. Mercure.....	22
II.5. La toxicité des métaux lourds.....	22
II.5.1. Toxicité de plomb.....	22
II.5.2. Toxicité de cadmium.....	24
II.5.3. Toxicité de mercure.....	25
<b>CHAPITRE III : PRINCIPES ET TECHNIQUES DE DOSAGE DES MÉTAUX .....</b>	<b>26</b>
III.1. Introduction.....	26

<b>III.2. Principales techniques de dosage des métaux .....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.1.Méthodes spectrales.....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.1.1. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA).....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.1.1.1.Principe de SAA.....</b>	<b>26</b>
<b>III.2.1.2. La spectrométrie d'émission atomique (SEA) .....</b>	<b>28</b>
<b>III.2.1.2.1.Principe de SEA.....</b>	<b>28</b>
<b>III.2.1.3. Spectrométrie de masse à plasma couplage inductif (ICP-MS).29</b>	
<b>III.2.1.3.1.Principe de ICPMS</b>	
<b>.....29</b>	
<b>III.2.1.4. Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES).....</b>	<b>29</b>
<b>III.2.2.Méthodes électrochimiques.....</b>	<b>31</b>
<b>III.2.2.1 Potentiométrie.....</b>	<b>31</b>
<b>III.2.2.2. Voltampère mètre.....</b>	<b>31</b>
<b>III.3. Protocol théorique de dosage des métaux par ICP-MS.....</b>	<b>31</b>
<b>III.4. Prélèvement des échantillons.....</b>	<b>31</b>
<b>III.5. Prétraitement d'échantillons.....</b>	<b>32</b>
<b>III.6. La préparation d'échantillons en ICP-MS.....</b>	<b>34</b>
<b>III.7.Appareillage.....</b>	<b>36</b>
<b>III.8.Etalonnage du système ICP-MS.....</b>	<b>37</b>
<b>CHAPITRE IV.....</b>	<b>39</b>
<b>IV1.Résultats et discussion.....</b>	<b>39</b>
<b>IV2.Problématique.....</b>	<b>39</b>
<b>IV.3.Inconvénients et avantages des techniques d'analyse.....</b>	<b>39</b>
<b>IV.3.1.Spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS) .....</b>	<b>39</b>
<b>IV.3.2.Spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit(ICPOES).....</b>	<b>40</b>
<b>V.4.Les facteurs de contamination des plantes.....</b>	<b>40</b>
<b>IV.5.Les moyennes de contrôlés contre les maladies .....</b>	<b>41</b>
<b>IV.6.Les produits d'herboristeries les plus consommées.....</b>	<b>41</b>
<b>IV.7.Les risques de consommation des produits d'herboristeries</b>	
<b>contaminés.....</b>	<b>42</b>

<b>Conclusion.....</b>	<b>43</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>44</b>

## Liste des tableau

<b>Tableau 1</b> : Exemples de plantes médicinales et de leurs utilisations thérapeutiques.....	5
<b>Tableau 2</b> :Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité. ....	13
<b>Tableau 3</b> : Propriétés physico-chimiques de l'élément plomb.....	14
<b>Tableau 4</b> : Propriétés physico-chimiques du mercure .....	15
<b>Tableau 5</b> : Propriétés physico-chimiques de Cadmium.....	16
<b>Tableau 6</b> : Propriétés physico-chimiques de Chrome.....	17
<b>Tableau 7</b> : Propriétés physico-chimiques de Zinc.....	17
<b>Tableau 8</b> : Propriétés physico-chimiques de Cuivre.....	18
<b>Tableau 9</b> : Propriétés physico-chimiques de Nickel.....	18
<b>Tableau 10</b> : Effets toxiques de l'exposition prolongée au plomb.....	23
<b>Tableau 11</b> : Paramètres instrumentaux de l'ICP-MS.....	36

## Liste des figures

<b>Figure 1</b> : Utilisation des plantes médicinales selon la situation familiale.....	3
<b>Figure 2</b> : Utilisation des plantes médicinales en fonction de la tranche d'âge.....	4
<b>Figure 3</b> : La fréquence d'utilisation des différentes parties des plantes médicinales.....	4
<b>Figure 4</b> : Présentation de différentes maladies traitées par les plantes .....	5
<b>Figure 5</b> : Représentation des pourcentages des parties utilisées des plantes.....	9
<b>Figure 6</b> : Les contaminants les plus courants des herbes médicinales.....	10
<b>Figure 7</b> :Mécanismes de bioaccumulation des métaux lourds et le rôle des bactéries du sol dans cette interaction avec les plantes.....	11
<b>Figure 8</b> : Des particules fines (PM), parfois nanométriques et riches en plomb sont particulièrement émises dans l'environnement par différentes activités anthropiques et aussi par des phénomènes naturels....	19
<b>Figure 9</b> : Cycle et sources de Cadmium dans l'environnement.....	20
<b>Figure 10</b> : Cycle Biogéochimique du mercure. ....	21
<b>Figure 11</b> : Les métaux peuvent être absorbés par les végétaux cultivés à la fois par des transferts racinaires et foliaires lorsqu'ils sont cultivés dans des environnements impactés par diverses activités	

anthropiques.....	25
<b>Figure 12</b> : Schéma du principe d'un SAA.....	27
<b>Figure 13</b> : Spectrophotomètre d'absorption atomique, SAA800.....	27
<b>Figure 14</b> :Principe de la spectrométrie d'émission atomique.....	28
<b>Figure 15</b> : Interface d'extraction des ions dans un ICP-MS .....	29
<b>Figure 16</b> : Schéma d'un ICP-MS-AES.....	30
<b>Figure 17</b> : Schéma représentant les différentes étapes de pré-traitement des échantillons.....	33
<b>Figure 18</b> : L'ICP-MS utilisé. ....	36
<b>Figure 19</b> : ICP-MS Analyse des impuretés élémentaires. ....	37

## Liste des abréviations

**Cd** : Cadmium

**Pb** : Plomb

**Hg** : Mercure

**Cr** : Chrome

**Zn** : Zinc

**As** : Arsenic

**Cu** : Cuivre

**Ni** : Nickel

**Mn** : Manganèse

**As** : Arsenic

**ALA** : Acide delta-aminolévulinique

**ALAD** : acide delta-aminolévulinique

**PPZ** : Prot porphyrine-zinc

**SAA** : Spectrométrie d'absorption atomique

**SFA** : Spectrométrie de fluorescence

atomiques

**SEA** : Spectrométrie d'émission atomique

**ICP-MS** : Spectrométrie de masse à plasma couplage inductif

**ICP-AES** : Spectrométrie d'émission atomique avec plasma couplé par induction

**ICP-OES** : Spectrométrie d'émission optique couplée à un plasma induit

**MP-AES** : Spectrométrie d'émission atomique à plasma microondes

**HNO<sub>3</sub>** : Acide nitrique

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène

**HCL** : Acide chlorhydrique

**HClO<sub>4</sub>** : Acide perchlorique

**LDD** : Limites de détection

**LDQ** : Limite de quantification

## REMERCIEMENT :

*En premier lieu, Je remercie Dieu le tout puissant pour la volonté, la santé et la patience qu'il m'a donné durant toutes ces années d'étude force a finir ce modeste travaille. A terme de ce modeste travail, je voudrais remercier en premier lieu monsieur Berroukeche.F Docteur à l'université de BECHAR, d'avoir accepté de diriger ce travail. Ses conseils ainsi que sa gentillesse m'ont permis de mener à bien ce travail. Je remercie également Madame BADID.N notre responsable depuis 2 ans.*

*Nous tenons à remercier l'ensemble des membres du jury qui nous fait*

*L'honneur en acceptant de juger notre travail.*

*Nous remercions également tous les enseignants qui ont contribué à*

*Notre formation durant nos cinq ans d'étude.*

*Nous remercions également toutes personnes ayant contribué de près ou loin au bon déroulement de notre formation, notamment les enseignant de département de SNV.*

*Nous remercions notre très cher parents qui nous encouragé durant toutes les étapes de notre étude*

# INTRODUCTION GÉNÉRALE :

Le problème des sols contaminés est aujourd'hui très préoccupant pour les pays émergents.

Les

métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, et le mercure ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus, ils sont continuellement rajoutés dans les sols par diverses activités : en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique.

L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux (**Wang et al., 2003**). A l'échelle microscopique, les métaux lourds ont aussi des effets néfastes sur les populations bactériennes, ce qui n'est pas sans conséquence sur le fonctionnement de l'écosystème. Ces dernières années, le développement de techniques efficaces pour décontaminer les sites pollués est devenu indispensable. Dans le cadre d'études de sites pollués, l'analyse des métaux lourds suivants, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb, zinc et mercure est quasi-systématique. Des valeurs guides sont utilisées afin de statuer sur le niveau de pollution éventuel en fonction de l'usage futur du site.

Le but de cette étude était de mettre en place le dosage de l'ensemble des éléments toxiques par une seule technique (ICP-MS) pour une application en routine. Préalablement à l'analyse, les échantillons des plante d'herboristeries qui vont subir un prétraitement (séchage, tamisage, broyage) puis une minéralisation. Cette méthode s'avère compatible avec le domaine d'application concerné et facile à utiliser en routine.



# CHAPITRE I : PRODUITS D'HERBORISTERIES

## **I.1.Généralité sur les plantes médicinales :**

Depuis l'antiquité, les plantes ont fourni à l'homme tous ses besoins en termes d'abris, de vêtements, de nourriture, d'arômes et de parfums, et non des moindres, des médicaments. (Ameenah,2006). Le terme, plantes médicinales comprend divers types de plantes utilisées en herboristerie et certaines de ces plantes ont une activité médicinale (Rasool Hassan,2012).

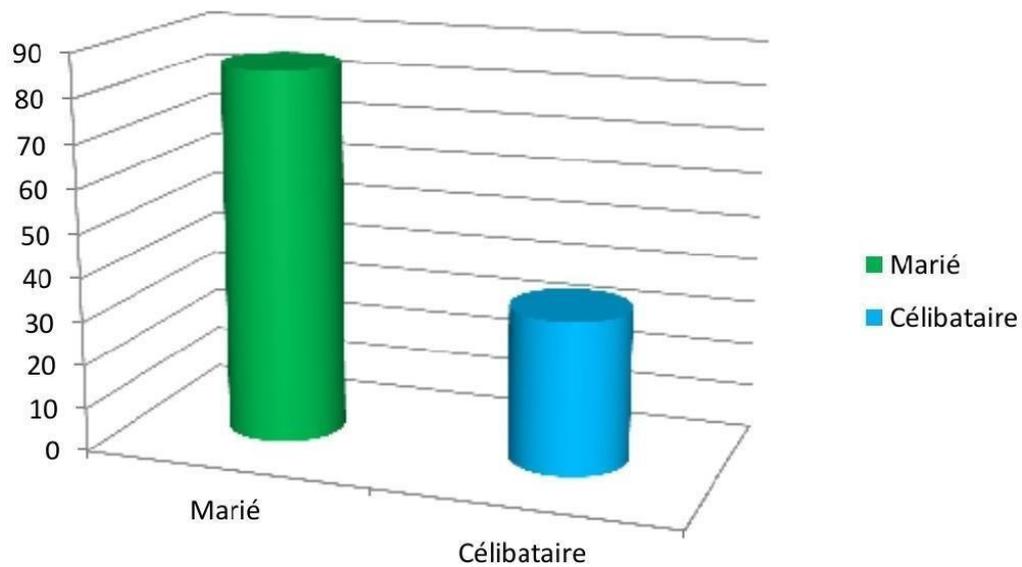
Les plantes médicinales sont des plantes dont les organes (les feuilles l'écorce ou Fruits...etc.) possèdent des vertus curatives et parfois toxiques selon son dosage. Elles sont considérées comme une ressource riche d'ingrédients actifs pouvant être utilisées dans le développement et la synthèse de médicaments comme le gingembre, le thé vert, les noix et quelques autres plantes (Rasool Hassan, 2012).

Les plantes médicinales demeurent encore une source de soins médicaux dans les pays en voie de développement en l'absence d'un système médicinale moderne (SALHI et al., 2010 ; Bouziane,2017).

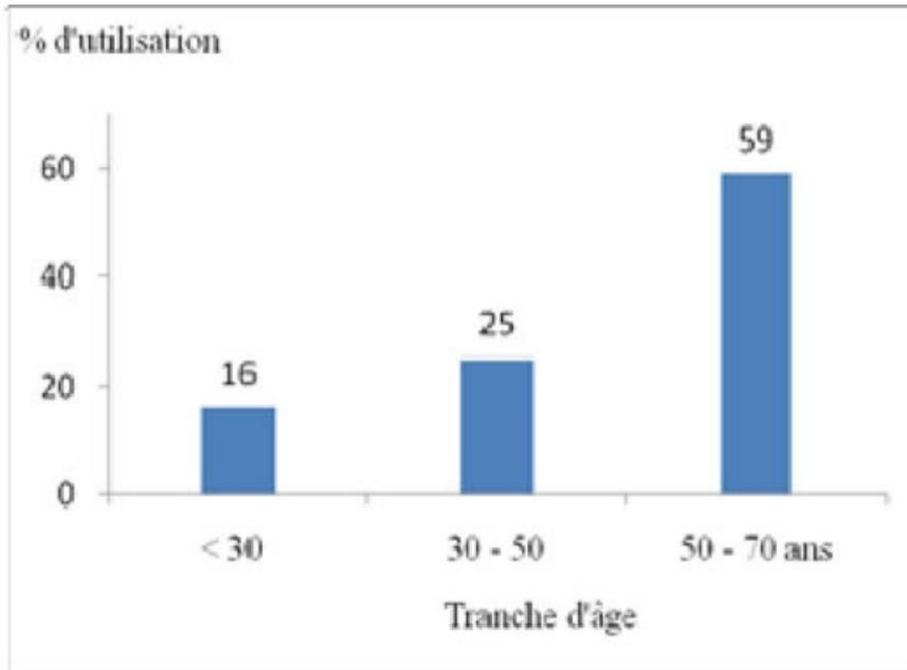
## **1.2.Utilisation des produits d'herboristerie :**

Depuis plusieurs années, l'utilisation de plantes médicinales ou de préparations à base de plantes ont connaît un succès croissant. Il est d'abord intéressant de remarquer que 30% environ des médicaments prescrits par le médecin sont d'origine naturelle, alors que cette proportion est de 50% pour les médicaments en vente libre. Parmi les médicaments extraits à partir des plantes, on trouve le taxol, isolé de l'if (*Taxus baccata*, Taxaceae) qui a sa place dans le traitement des cancers gynécologiques. L'artémisinine, substance isolée d'une armoise chinoise (*Artemisia annua*, Asteraceae) est utilisée dans le traitement des formes résistantes de la malaria. On peut encore citer la galanthamine, obtenue de la perce-neige (*Galanthus nivalis*, Amaryllidaceae), utilisée depuis ces dernières années dans le traitement de la maladie d'Alzheimer. De plus, le ginkgo (*Ginkgo biloba*, Ginkgoaceae) est certainement la plante réalisant le plus grand chiffre d'affaires. Il est utilisé sous forme d'extrait lors de troubles de la circulation cérébrale, comme le manque de concentration et les pertes de mémoire (BITAM, 2012).

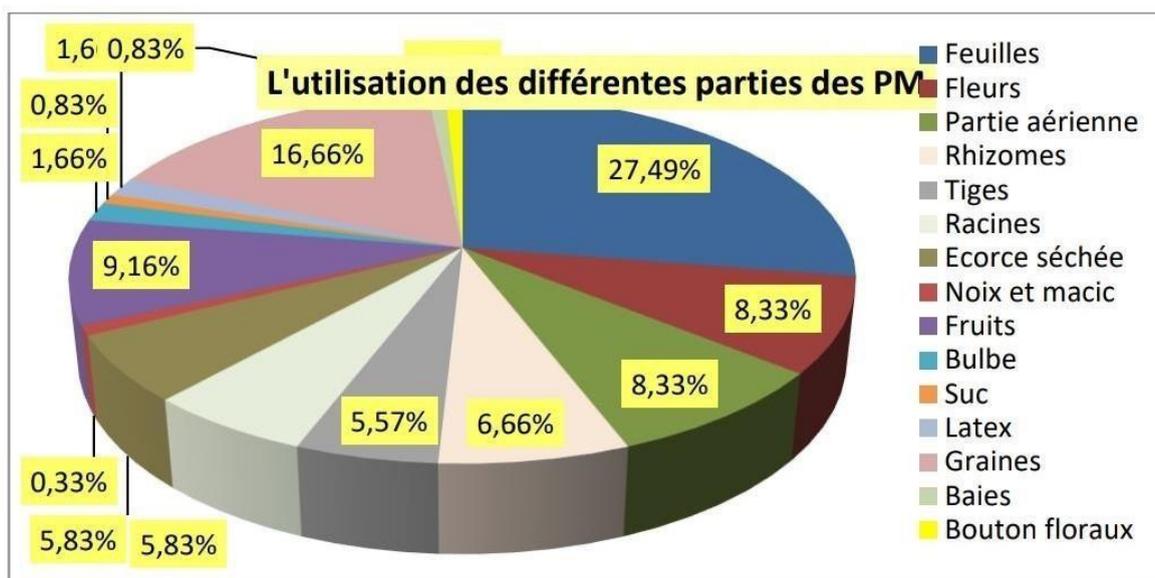
En parallèle, les plantes sont une source pour une grande variété d'antioxydants (Rafieian-Kopaie et Baradaran, 2013), leurs extraits, ont été utilisées dans la prévention et le traitement de plusieurs maladies chroniques telles que les maladies cardiovasculaires, les maladies inflammatoires, l'arthrite, le diabète et autres, comme indiqué par (Juhás et al., 2008). (Tableau 1)



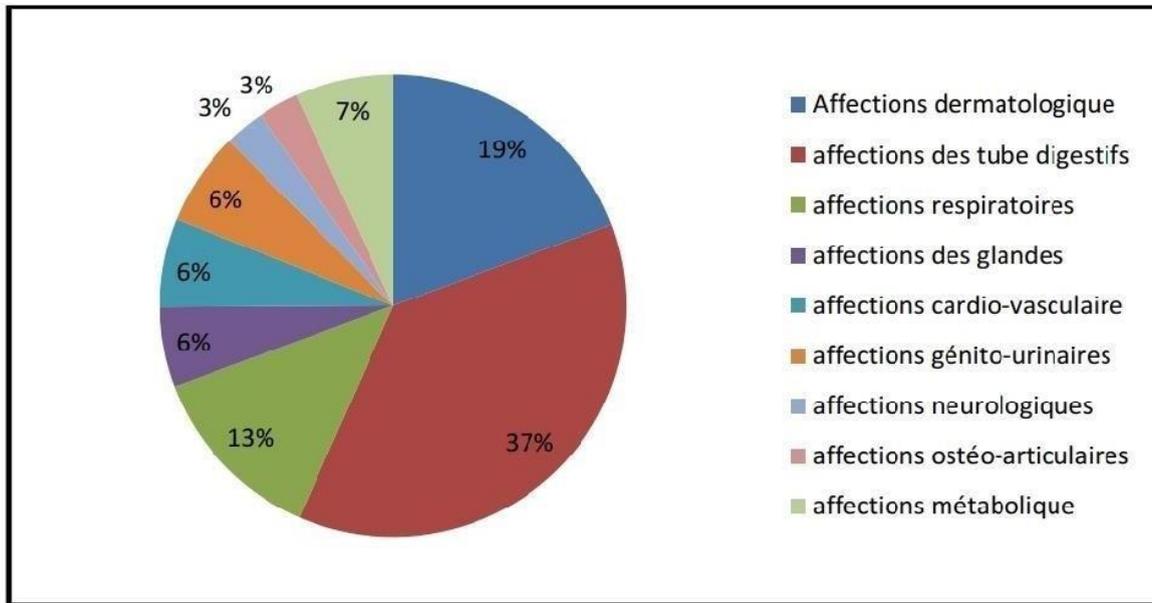
**Figure 1** : Utilisation des plantes médicinales selon la situation familiale.



**Figure 2 :** Utilisation des plantes médicinales en fonction de la tranche d'âge (Mikiu et al,2016).



**Figure 3 :** La fréquence d'utilisation des différentes parties des plantes médicinales (BENSENOUCI,2017)



**Figure 4** : Présentation de différentes maladies traitées par les plantes (Boudjema,2019)

**Tableau 1** : Exemples de plantes médicinales et de leurs utilisations thérapeutiques. (LAZLI et al.2019).

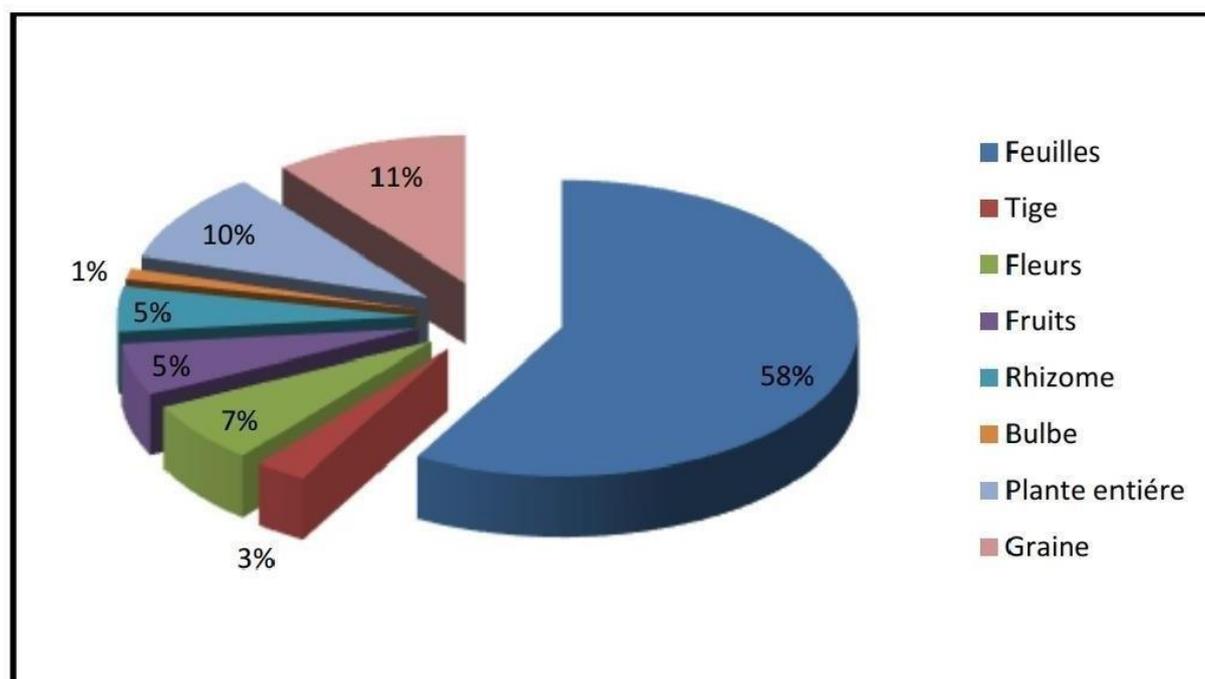
N° Les plantes (le nom scientifique)	Indications thérapeutiques	Parties utilisées
<b>01 Allium sativum</b>	Hypertension artérielle, Hyperglycémie, anthelminthique, Verrues	Le bulbe (gousse)
<b>02 Allium triquetrum</b>	Hypertension artérielle	
<b>03 Aloysia citrodora</b>	Digestion ou maux d'estomac. Parfois aussi pour la grippe	Les feuilles
<b>04 Apium graveolens</b>	Hypertension artérielle, calculs	Feuilles, tiges et graines

	Rénaux et biliaires, rhumatisme et arthrite.	
<b>05 Arbutus unedo</b>	Éliminer l'urine, hypertension artérielle	Les racines, Feuilles et fruits
<b>06 Asphodelus microcarpus</b>	Les otites, Rhumatismes, traitement des infections de la peau	Le tubercule
<b>07 Brassica oleracea Anti-inflammatoire,</b>	Décongestionnant, analgésique	Les feuilles
<b>08 Ceratonia siliqua</b>	Problème intestinaux, antidiarrhéique	Les fruits
<b>09 Citrus Lemon</b>	Maux de gorge, angine, grippe, maux d'estomac, digestion, hyperglycémie	Les fruits
<b>10 Citrus aurantium</b>	Antispasmodique, insomnie, palpitation	Les feuilles, fruits et écorces
<b>11 Coriandrum sativum</b>	Digestion difficile, douleurs d'estomac	Les graines, fleurs
<b>12 Crataegus monogyna</b>	Insomnie, régulation du	Les feuilles, fleurs et fruits
<b>13 Crataegus Oxyacantha</b>	rythme cardiaque, hypertension artérielle, diarrhées	
<b>14 Crataegus azarolus</b>	Insomnie, stress, palpitations, astringent, antidiarrhéique	Les feuilles, Fleurs et fruits

<b>15 Cynara cardunculus</b>	Maux d'estomac, maladies	Les tiges,
<b>16 Cynara humilis</b>	du foie	Fruits
<b>18 Eucalyptus</b>	Globulus  Grippe, rhume, bronchites, toux	Les feuilles  Fraîches
<b>19 Ficus carica</b>	Contre les verrues,  constipation	Lait, fruit
<b>20 Laurus nobilis</b>	Hypertension artérielle,  maux d'estomac, expulsion des gaz Intestinaux	Les feuilles
<b>21 Lavandula stoechas</b>	La grippe, toux, rhume, maux d'estomac, migraine, anémie, fatigue	Les feuilles, fleurs
<b>22 Mentha pulegium</b>	La grippe, les maux  d'estomac, anti-vomitif	Les feuilles
<b>23 Mentha spicata</b>	Digestion, ballonnements, douleurs et gaz intestinaux, maux d'estomac	Les feuilles
<b>24 Myrtus communis</b>	La grippe, maux d'estomac, les Gaz intestinaux, hypertension artérielle, hyperglycémie, Diarrhées, douleurs abdominales	Les feuilles, fruits

<b>25 Nerium oleander</b>	Infections externes de la peau : dartre, gale ; cicatrisant, piqûres d'insecte	Les feuilles,  Fleurs
<b>26 Ocimum basilicum</b>	Antispasmodique,  stomachique et antiseptique, soulage maux de tête et migraine Sommités	Fleuries et  Feuilles
<b>27 Olea europaea</b>  <b>28 Olea oleaster</b>	Hémorroïdes, constipation,  douleurs des oreilles, Hypertension artérielle	Les feuilles,  Fruits
<b>29 Opuntia ficus Indica</b>	Anti-diarrhéique,  Hyperglycémie, maux d'estomac, gaz intestinaux	Les fleurs, fruits
<b>30 Petroselinum hortense</b>	Anémie, fatigue, circulation sanguine, douleurs des reins, hypertension artérielle, rhumatisme, piqûres d'insectes	Les feuilles  Graines et les Racines
<b>31 Pistacia lentiscus</b>	Cicatrisation des plaies et brûlures, toux, maux d'estomac	Les fruits
<b>32 Punica granatum</b>	Anti-diarrhéique, vers intestinaux, maux d'estomac, hypertension	Feuilles, peau de fruit

	artérielle, antiseptique et cicatrisante pour peau irritée	
<b>33</b> <b>Rosmarinus</b> <b>Officinalis</b>	Troubles hépatiques, gaz intestinaux, migraine et le rhumatisme ; douleurs des jambes	Les feuilles, les sommités fleuries



**Figure 5** : Représentation des pourcentages des parties utilisées des plantes(Boudjema,2019)

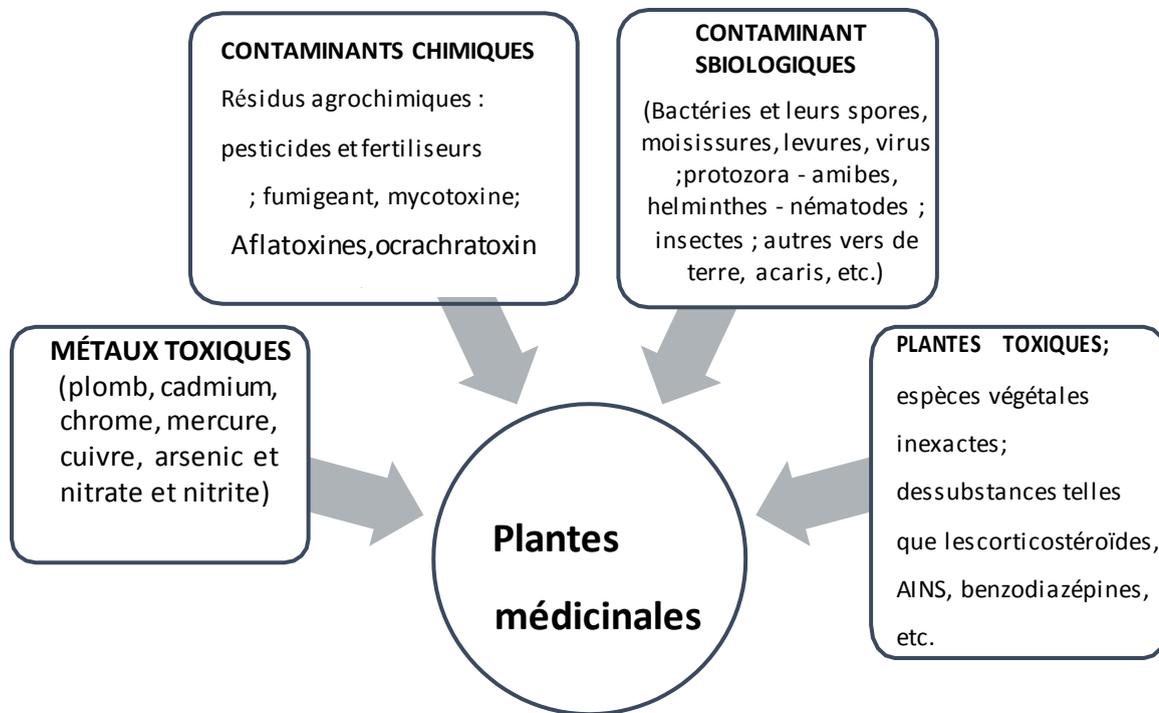
### **I.3. Toxicité due aux plantes :**

Les plantes médicinales à des doses supra-physiologiques peuvent être nocive pour la santé. Cette toxicité, peut être liée directement à la nature de la plante ou à la présence des contaminants dans son environnement naturel absorbés au cours de son cycle de vie.

Ces plantes sont facilement contaminées en absorbant les métaux lourds à partir du sol, de l'eau et de l'air. Habituellement, le sol est soumis à une contamination par des dépôts

atmosphériques de Métaux lourds provenant des sources ponctuelles, y compris différentes activités industrielles. De plus, les précipitations, les poussières atmosphériques et les agents phytosanitaires sont des sources supplémentaires de ces éléments pour les plantes (**Maobe et al., 2012**).

En parallèle, la teneur d'un sol en métaux lourds est une donnée relativement accessoire si ce n'est pour déterminer le danger global (concentration maximale mobilisable). L'important est de déterminer la fraction biodisponible, c'est-à-dire la partie accessible au végétal ou à la mobilisation vers les ressources en eau. La biodisponibilité est l'aptitude d'un élément trace à être transférée à la plante.



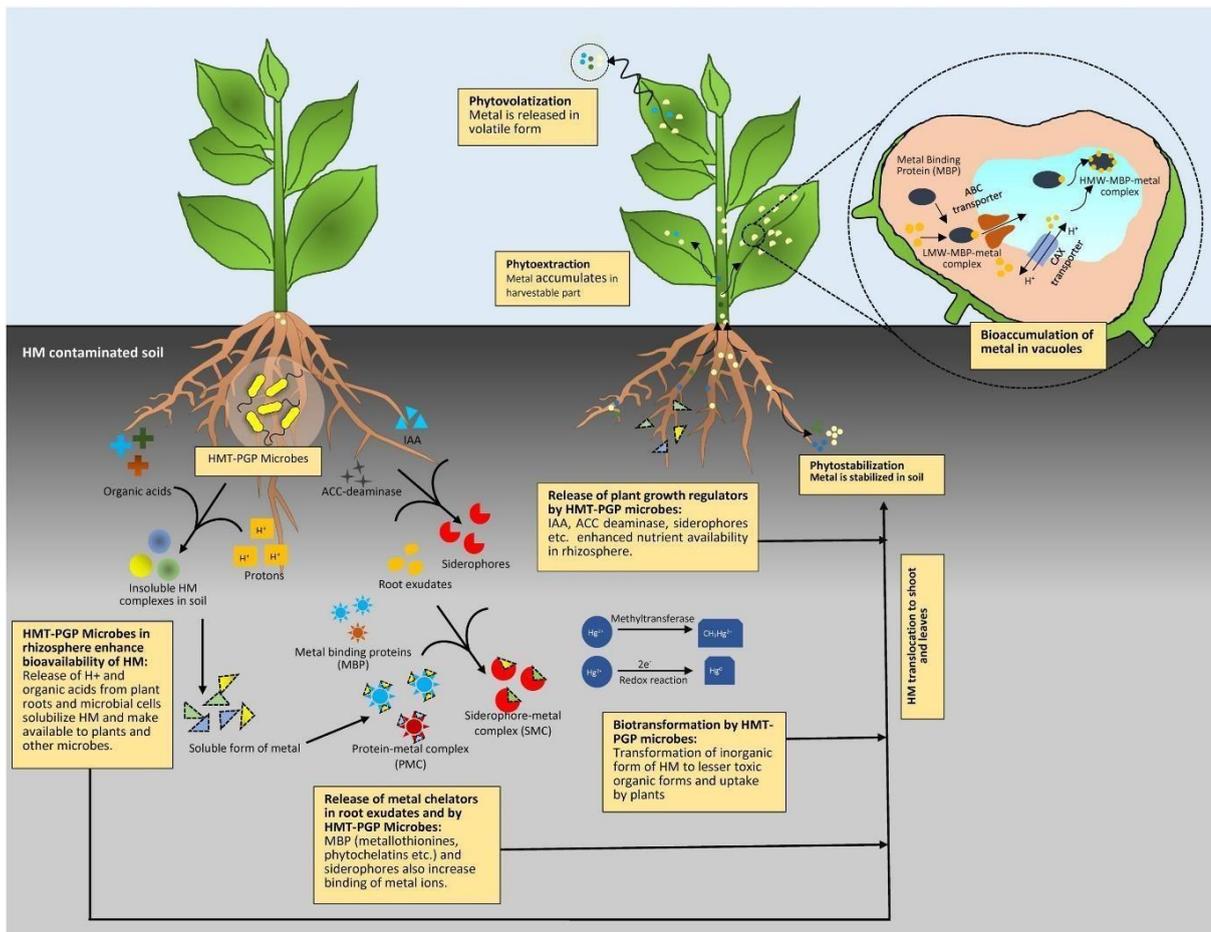
**Figure 6 :** Les contaminants les plus courants des herbes médicinales (**KOSALEC et al., 2009**)

De plus, ces éléments toxiques des eaux usées peuvent contaminer les sols agricoles, les approvisionnements en eau et donc la chaîne alimentaire humaine. Les cultures deviennent contaminées et accumulent des niveaux élevés d'éléments métalliques. L'absorption des métaux par les racines dépend principalement du métal et les caractéristiques du sol et les espèces végétales, etc. Ainsi, la mobilité des métaux dans les plantes est très importante pour déterminer l'effet contaminant du sol lors de l'absorption des métaux par les plantes (**Sobukola et Dairo, 2007**).

Des niveaux élevés de métaux lourds dans les usines sont signalés à partir des zones ayant des utilisations à long terme des eaux usées traitées ou non traitées, les plantes poussant le long des voies de circulation intenses et des décharges. Après collecte et transformation des herbes, les métaux lourds confinés dans les plantes pénètrent enfin dans le Corps humain et peuvent perturber les fonctions normales de Système nerveux, foie, poumons, cœur, rein et cerveau et conduisant à l'apparition de plusieurs pathologies collant de l'hypertension, aux douleurs abdominales, aux éruptions cutanées, à l'ulcère intestinal et différents types de cancers. De plus, les conditions de stockage et de transport conduisant à la perte des principes actifs, et à la production de métabolites non actives voir toxiques.

En parallèle, les médicaments à base de plantes doivent contenir des résidus de pesticides, qui proviennent de pratiques agricoles, telles que la pulvérisation, la manipulation des sols pendant la culture et l'administration de fumigeant tout au long du stockage (SHABAN ET AL.,2016)

#### I.4.Mécanismes d'absorption des métaux lourds par les plantes :



**Figure 7 :** Mécanismes de bioaccumulation des métaux lourds et le rôle des bactéries du soldans cette interaction avec les plantes (Jitendra et al., 2017)

Les microbes modifient la biodisponibilité des métaux dans le sol par acidification, chélation, complexation, précipitation, et réactions redox. Les conditions de pH acide favorisent la biodisponibilité et l'adsorption de l'HM dans la rhizosphère (Merdy et al., 2009).

Les acides organiques libérés par des microbes inférieurs de sols de sol et des ions métalliques solubles séquestrés (Turnau et Kottke, 2005).

Les preuves expérimentales suggèrent qu'un large éventail de bactéries et de champignons produisent des acides organiques comme des agents chélateurs naturels de HM (Seneviratne et al., 2017). Les acides gluconique, oxalique, acétique et malique sont principalement rapportés pour la solubilisation HM par des microbes de sol (Ullah et al., 2015 ; Gube, 2016).

Les exsudates des racines jouent également un rôle important dans la variation de la biodisponibilité des métaux, car la libération de certains composés organiques mobilise non seulement des métaux en formant des complexes métalliques, mais fournissent également des sources de nutriments et d'énergie aux communautés microbiennes qui soutiennent à leur tour la croissance et la survie des plantes. Les exsudates des racines contiennent des acides organiques, des acides aminés et des phytochélatines (PC) qui fonctionnent comme composés de liaison intracellulaire pour HM. La libération de protons (H<sup>+</sup>) et d'enzymes avec des exsudats racines aide à l'acidification et au transfert d'électrons dans la rhizosphère qui conduit à une biodisponibilité en métal améliorée (Ma et al., 2016).

Mur de cellules et groupes fonctionnels associés tels que, et -COOH, et d'autres biomolécules ont une affinité pour HM qui aide dans le processus de bio sorption. La liaison métallique implique également des chélateurs et des peptides de liaison à la liaison de métaux, tels que les phytochélatines PC (peptides dérivés de glutathion) et métallothionéines (MT). PC et MT sont produits par des bactéries rhizosphériques et des champignons ainsi que par des plantes en réponse au stress HM et peuvent entraîner le dépôt de HM dans des cellules microbiennes ou végétales (Miransari, 2011). Les peptides métalliques riches en cystéine sont des peptides en métal riche en cystéine avec une grande affinité pour les métaux PB, CD, CU et HG (Ahmad, 2014).Après avoir entré dans l'étape de la cellule finale de la désintoxication HM implique leur séquestration ou leur compartimentation dans différents organites sous-valvulaire

# CHAPITRE II LES MÉTAUX LOURDS

## II.1. Généralité des métaux lourds :

Les métaux lourds sont des éléments chimiques qui ont un poids spécifique (une mesure de la densité) au moins cinq fois celle de l'eau. Ils sont les plus souvent impliqués dans l'empoisonnement de l'homme et qui sont : le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. En parallèle, certains métaux lourds, tels que le zinc, le cuivre, le chrome, le fer et le manganèse, sont requis par le corps en petites quantités, mais ces mêmes éléments peuvent être toxiques à des doses élevées (GUECHI,2010).

De plus les métaux sont présents naturellement dans les sols. Le développement de l'activité industrielle (industries chimiques et métallurgiques) et de l'activité agricole (pesticides, engrais, ...) depuis le siècle dernier a entraîné des apports parfois intensifs de ces éléments qui deviennent des polluants pour l'environnement. Même à faibles concentrations, ils peuvent constituer un sérieux problème de santé publique du fait de leur toxicité et de leur caractère bio-accumulatif (Mir, 2016).

## II.2. Classification des métaux lourds :

Nous utiliserons le terme « métaux lourds » dans le sens de l'impact toxique sur l'Homme et l'environnement. On distingue deux types en fonction de leurs effets physiologique et Toxique : métaux essentiels et métaux toxiques. Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du plomb (Pb), du mercure (Hg), du cadmium (Cd) (Huynh, 2009).

**Tableau 2 :** Classification de quelques métaux lourds selon leur densité et leur toxicité (Adriano, 2001)

Élément	Plante	Animal	Densité g/cm <sup>3</sup>
Cd	T	T	8.65
Cr	-	E	7.20
Cu	E	E	8.92
Ni	T	E	8.90
Pb	T	T	11.34
Zn	E	E	7.14
Hg	-/+ T	T	13,6

T : toxique ; E : essentiel

## II.2.1.Plomb :

### II.2.1.1.Propriétés physico-chimiques :

Le plomb est un élément chimique de la famille des cristallogènes, de symbole Pb et de numéro atomique 82 (ARANGUREN, 2008).

C'est un métal gris bleuâtre, brillant, mou et ductile. Constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques, il ne se trouve pas à l'état natif, il existe sous forme de sulfure et peut être associé à d'autres éléments tels que le Zinc, l'arsenic, l'antimoine, le cuivre et l'argent. Dans l'eau de mer il existe sous trois formes essentielles : dissous, colloïdal et plomb particulaire. Cet élément est très peu hydrosoluble et de faible mobilité géochimique (Casas, 2005)

**Tableau 3 :** Propriétés physico-chimiques de l'élément plomb. (Laperche et al.,2004)

<b>Numéro atomique</b>	82
<b>Masse atomique</b>	(G.mol <sup>-1</sup> ) 207,2
<b>Point de fusion</b>	327 °C
<b>Point d'ébullition</b>	1740 °C
<b>Densité</b>	11,35
<b>Valences</b>	0, +2, +4
<b>Pb<sup>2+</sup></b>	0,94 à 1,49
<b>Pb<sup>4+</sup></b>	0,78 à 0,94

Dans le sol le Pb se trouve sous les formes chimiques suivantes : Pb<sup>2+</sup>, PbHCO<sub>3</sub><sup>+</sup>, PbOH<sup>+</sup>, PbSO<sub>4</sub>, Pb(OH)<sub>2</sub>, PbCO<sub>3</sub>, PbO, Pb(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, PbO(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, PbCl<sup>+</sup> (I.E.T,2003)

Le Pb est très peu prélevé par les racines des plantes où il s'accumule. Le transfert sol-plante du Pb est négligeable par rapport au dépôt direct sur les parties aériennes de poussières contenant du Pb, surtout dans les zones urbaines ou industrielles ou le long des grands axes routiers.

Le Pb est très toxique pour l'homme. Le fœtus et le jeune enfant sont particulièrement sensibles à l'effet toxique neurocomportemental du Pb, caractérisé par une baisse peu ou pas réversible des facultés cognitives (Pugh et al, 2002).

Les sources principales sont liées à l'utilisation de composés organométalliques comme antidétonants dans les moteurs à explosion. Le métal est alors rejeté par les gaz d'échappement.

Lessources industrielles : libération de Pb par les usines de traitement du minerai ou lors de recyclage des batteries.

Le Pb est un des polluants métalliques les moins mobiles dans le sol.

Les déblais des mines et les poussières des crassiers.

Les boues de station d'épuration.

Certains pesticides étaient fabriqués à base de Pb.

### **II.2.2.Mercure :**

Propriétés physico-chimiques :

Le mercure est un métal blanc argenté, brillant, très dense et très mobile. C'est le seul métal liquide à température ambiante dont la pression de vapeur est élevée., ce qui lui a valu son symbole (Hg) du mot grec latinisé hydrargyrum (argent liquide).

Le mercure peut adopter trois degrés d'oxydation :  $Hg^0$  (métallique),  $Hg^+$  (mercureux),  $Hg^{2+}$  (mercurique)

Le mercure élémentaire ou mercure métal est pratiquement insoluble dans l'eau et volatil à température ambiante habituelle (assez pour être à l'origine d'intoxication). (BENSEFA et al.,2011).

**Tableau 4 : Propriété physico-chimiques du mercure (THOMASSIN et al.,2003)**

<b>Formule</b>	Hg
<b>N° atomique</b>	80
<b>Masse atomique</b>	200.6 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Point de fusion</b>	-39 °C
<b>Point d'ébullition</b>	357 °C
<b>Densité t/m3</b>	13.55
<b>Masse volumique</b>	13,6 g/cm <sup>3</sup> A 20 °C
<b>Résistivité</b>	95,8.106 ohm/cm à 20 °C
<b>Valence</b>	+ 1, + 2

Plus ce métal peut également former de composés organiques. Le procédé le plus courant de transformation du métal divalent en composé organique est la méthylation. Elle se déroule principalement en milieu aqueux et relève d'activités bactériennes dans des milieux aquatiques privés d'oxygène et riches en matière organique. Les composés de mercure organique les plus connus sont le méthyl mercure et le diméthylmercure. (Thomassin et al. ; 2003)

### II.2.3.Cadmium :

Propriétés physico-chimiques :

Le cadmium est un élément chimique de symbole Cd et de numéro atomique 48 (ARANGUREN,2008)

Il est un métal blanc, mou et malléable. Il ternit au contact de l'air (ARANGUREN, 2008).

Le cadmium est rencontré sous forme métallique ou de sels (oxyde, chlorure, sulfure...). Les sels de cadmium ont une très grande stabilité thermique et chimique (ANDUJAR, 2010).

Dans le sol, le Cd se trouve sous les formes chimiques suivantes :  $Cd^{2+}$ ,  $CdSO_4$ ,  $CdCl^+$ ,  $CdHCO^+$ ,  $CdO$ ,  $CdCO_3$ ,  $Cd(PO_4)_2$ ,  $CdS^3$

Très phytodisponible, le Cd peut s'accumuler dans les racines ou les parties aériennes. Le chaulage peut diminuer le transfert du Cd vers les plantes. Le Cd est plus mobile dans le sol que le Cu et le Pb donc plus disponible pour les plantes. Le Cd est considéré comme cancérigène pour l'homme et il présente des effets génotoxiques (Bourellier Et al., 2008).

**Tableaux 5 :** Propriétés physico-chimiques de Cadmium.(David R, 2009)

<b>Formule</b>	Cd
<b>N° atomique</b>	48
<b>Masse atomique</b>	112.411 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Point de fusion</b>	312.1°C
<b>Point d'ébullition</b>	766.8 °C
<b>Densité t/m<sup>3</sup></b>	8,69
<b>Masse volumique</b>	8.6 g/cm <sup>3</sup> (20°C)

### II.2.4.Le Chrome :

Le chrome, le métal de transition qui fait rutiler les pare-chocs, est aussi très présent dans les peintures. Son nom fait d'ailleurs référence à la couleur.

Le chrome se présente sous la forme d'un métal gris acier et dur. Sa principale particularité est de résister au ternissement et à la corrosion. Les états d'oxydation de +2 à +6 sont rencontrés. Le chrome hexavalent est particulièrement oxydant tandis que le chrome (II) est un réducteur. et peut donner un rendu brillant en plus d'améliorer la résistance à la corrosion. On emploie aussi le chrome comme catalyseur dans certaines hydrogénations.

Les chromates, par leurs couleurs variés (nuances de jaune pour le chromate de plomb) se retrouvent dans les peintures, mais ils sont toxiques. Dans les verres, les sels de chrome ajoutent une touche de vert.

**Tableaux 6 :** Propriétés physico-chimiques de Chrome. (David R ,2009)

<b>Formule</b>	Cr
<b>N° atomique</b>	24
<b>Masse atomique</b>	51.99 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Point de fusion</b>	1.907 °C
<b>Point d'ébullition</b>	2.671 °C
<b>Densité t/m<sup>3</sup></b>	7.15
<b>Masse volumique</b>	7.15 g/cm <sup>3</sup>

### II.2.5.Zinc :

Le zinc est par certains aspects semblable au magnésium dans la mesure où son état d'oxydation courant est +2, donnant un cation de taille comparable à celle de Mg<sup>2+</sup>. C'est le 24<sup>e</sup> élément le plus abondant dans l'écorce terrestre. Il possède cinq isotopes naturels stables. Le zinc est un élément du groupe 12 et de la période 4. Stricto sensu, c'est un métal pauvre, qui ne répond pas à la définition des éléments de transition par l'IUPAC (Gold Book 1997).

**Tableaux 7 :** Propriétés physico-chimiques de Zinc. (David R ,2009)

<b>Formule</b>	Zn
<b>N° atomique</b>	30
<b>Masse atomique</b>	65.38 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Point de fusion</b>	419.52 °C
<b>Point d'ébullition</b>	907 °C
<b>Masse volumique</b>	7.13 g/cm <sup>3</sup>

### II.2.6.Cuivre :

Le cuivre est un élément du groupe 11, de la période 4, un élément du bloc d métal de transition chalcophile. Dans le tableau périodique des éléments, le cuivre est de la même famille que l'argent. Le cuivre Métal de couleur rouge ou orangée, Lorsqu'il s'oxyde, il donne ensuite du vert-de-gris. Le phénomène s'observe sur de nombreuses statues. Naturellement présent dans la croûte terrestre, le cuivre (à faible dose) est essentiel au développement de toute forme de vie.

Il présente sur ses surfaces fraîches une teinte ou un éclat métallique rose saumon : ce « métal rouge » apprécié en orfèvrerie et en bijouterie.

**Tableau 8 :** Propriétés physico-chimiques de cuivre. (David R ,2009)

<b>Formule</b>	Cu
<b>N° atomique</b>	29
<b>Masse atomique</b>	63.54 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Point de fusion</b>	1084.62 °C
<b>Point d'ébullition</b>	2562 °C
<b>Densité t/m</b>	8.96

### II.2.6.Nickel :

Nickel Elément chimique de numéro atomique 28 (symbole : Ni) et de masse atomique 58,71. Métal blanc argenté résistant à la corrosion, susceptible d'un beau poli et utilisé principalement en alliage dans des aciers spéciaux ou en revêtement pour protéger des objets en fer ou en cuivre (John H,2013).

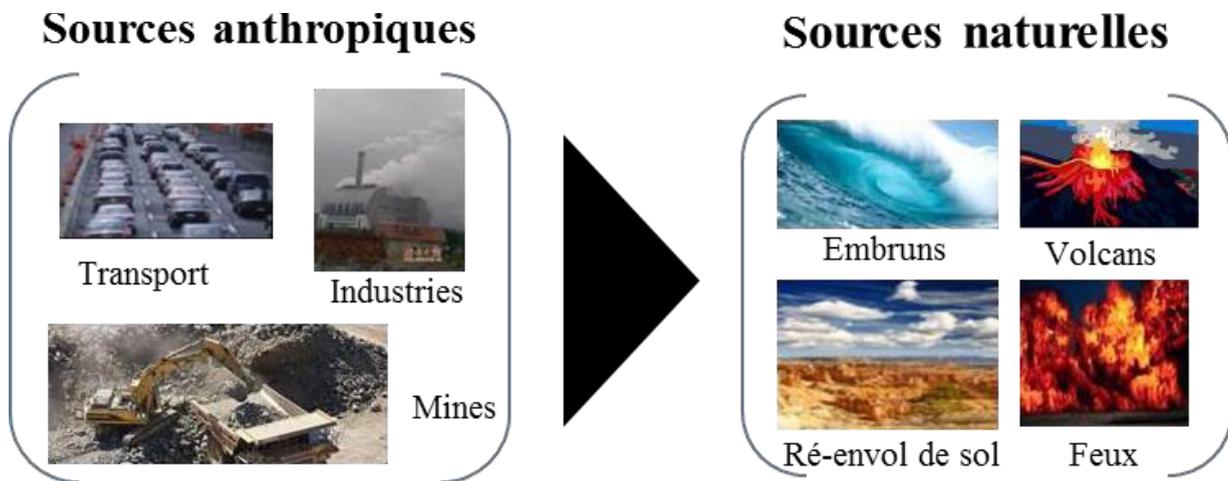
Le nickel est introduit dans le milieu marin essentiellement sous forme particulaire et son affinité pour les Ox hydroxydes de fer ou de manganèse constitue la caractéristique essentielle de son comportement géochimique. Dans les eaux interstitielles des sédiments anoxiques on observe des concentrations très faibles de nickel dissous, qui peuvent être attribuées à sa précipitation sous forme de sulfure.

**Tableaux 9 :** Propriétés physico-chimiques de Nickel. (David R ,2009)

<b>Formule</b>	Ni
<b>N° atomique</b>	28
<b>Masse atomique</b>	58.693 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Point de fusion</b>	1455 °C
<b>Point d'ébullition</b>	2913 °C
<b>Masse volumique</b>	8.902 g·cm <sup>-3</sup> (25 °C)

### II.3.Sources naturelles des métaux lourds :

Parmi les sources naturelles importantes des métaux lourds, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma (Darmendrail et al, 2000). Le plomb est assez abondant dans la croûte terrestre où sa concentration moyenne est comprise entre 10 et 20 mg/kg. Les principaux minerais sont la galène (sulfure), la cérusite (carbonate) et l'anglésite (sulfate). Dans le minerai, le plomb est souvent associé à l'argent et au zinc. L'antimoine, l'arsenic, le bismuth et le cuivre sont d'autres éléments fréquemment présents dans les minerais de plomb. Les principales sources de ces minerais sont les émissions volcaniques. La production de plomb peut aussi résulter de la décomposition radioactive de l'uranium, du thorium et du radon, mais c'est une source naturelle mineure de cet élément. (LAPERCHE et al, 2004). Tandis que, le plomb d'origine naturelle résulte de l'érosion de la roche-mère, les débris sont ensuite transférés sous forme d'alluvion pour contribuer à la formation du sol. Dans l'atmosphère, les émissions de plomb proviennent de poussières volcaniques véhiculées par le vent (BOUDJEMLINE, 2016).



**Figure 8** : Des particules fines (PM), parfois nanométriques et riches en plomb sont en particulier émises dans l'environnement par différentes activités anthropiques principalement et aussi par des phénomènes naturels. (Catinon et al., 2011)

De plus, le cadmium rejeté dans l'atmosphère provient de sources naturelles et anthropiques. Le cadmium présent dans la croûte terrestre peut être dispersé dans l'air par entraînement de particules provenant du sol et par les éruptions volcaniques. Cependant, les activités industrielles telles que le raffinage des métaux non ferreux, la combustion du charbon et des produits pétroliers, les incinérateurs d'ordures ménagères et la métallurgie de l'acier constituent les principales sources de rejet atmosphérique. Dans l'eau le cadmium provient de l'érosion naturelle, du lessivage des sols (engrais phosphatés) ainsi que des décharges industrielles et du traitement des effluents industriels et des mines. (CASAS, 2005).

Le cadmium est un élément de trace qui est très peu abondant dans la croûte terrestre, dans la plupart des cas sa concentration ne dépasse pas 1 ppm dans le sol non pollué.

La libération naturelle de cadmium dans l'environnement est due aux : volcanisme de surface est sous-marin, processus naturels d'érosion et d'altération de roche mère.

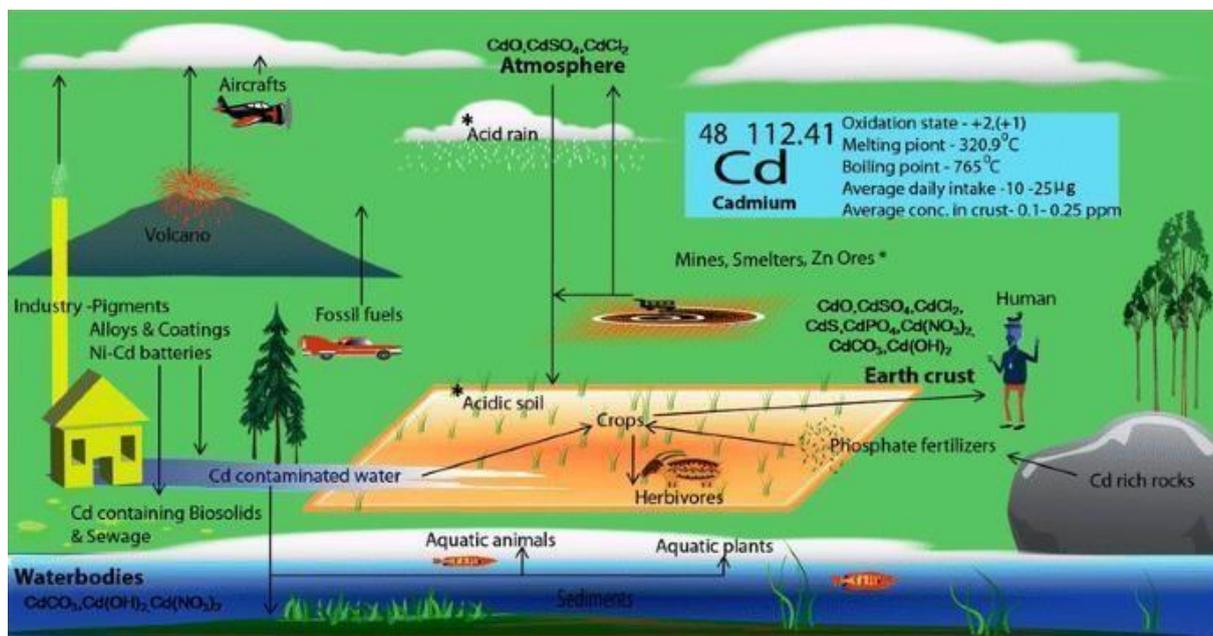


Figure 9 : Cycle et sources de Cadmium dans l'environnement (Sebastian et Prasad, 2014)

### II.3.1. Source de mercure :

Le mercure naturellement aérotransporté vient principalement des volcans et moindrement de la mer. Une quantité croissante et importante de mercure dit anthropique provient des centrales thermiques et électriques brûlant du charbon, du fioul, des torchères de certains gaz, des incinérateurs, de certaines mines. et usines métallurgiques (dont aciéries), des cimenteries car les combustibles fossiles notamment peuvent en contenir des concentrations non négligeables. Les végétaux et cadavres d'organismes vivants contenus dans les dépôts sédimentaires qui ont formé la tourbe, la

Houille et le pétrole contenaient du mercure à diverses concentrations. Ce dernier est libéré avec la combustion de ces ressources fossiles. (IUPAC, 1997)

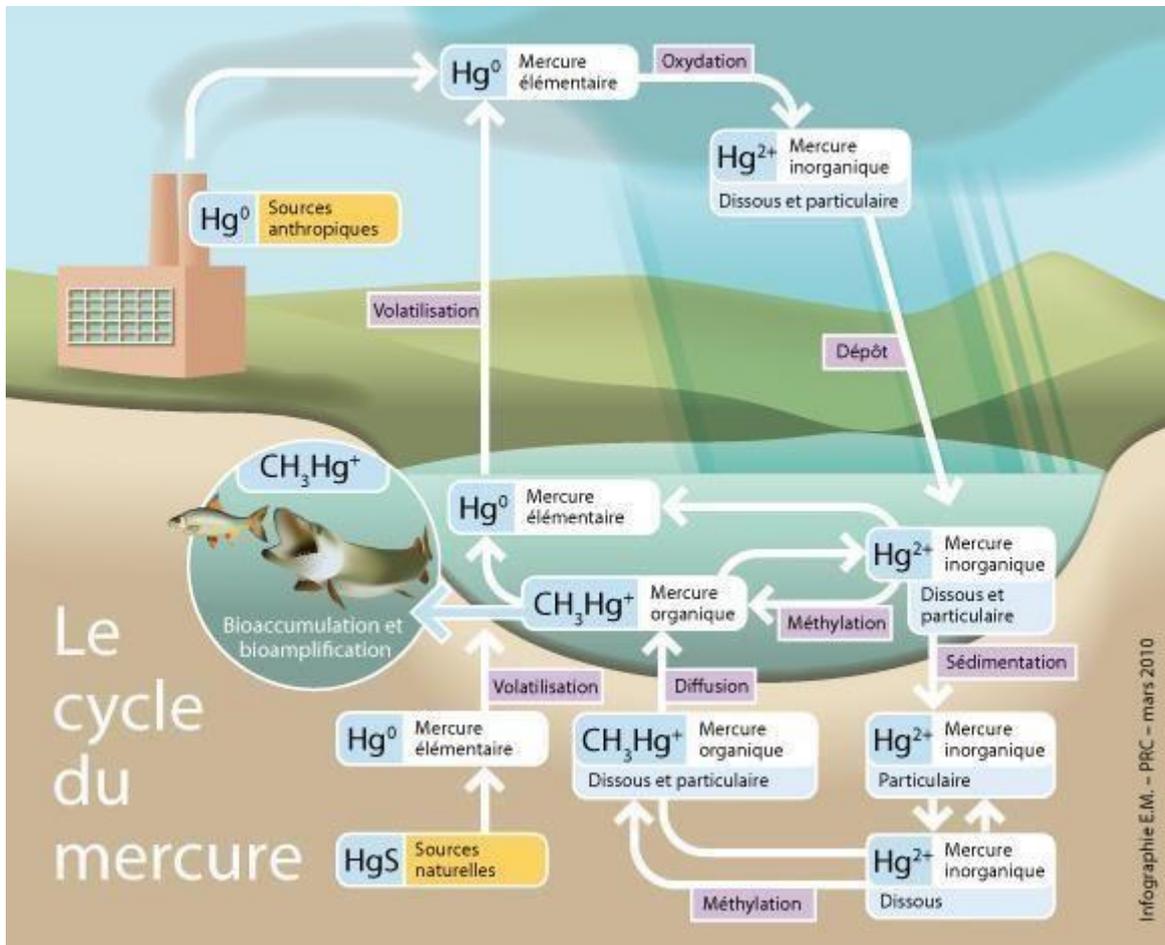


Figure 10 : Cycle Biogéochimique du mercure.

## II.4. Utilisation des Métaux lourds :

### II.4.1. Utilisation de Plomb :

L'utilisation du plomb est directement liée à la métallurgie. Pendant l'empire romain le plomb a été utilisé la production de monnaie, des canalisations et des vaisselles. En revanche et durant la révolution industrielle, ce métal a été utilisé dans l'imprimerie, les peintures et les carburants d'automobiles. Cette dernière utilisation qui consistait à ajouter du plomb à l'essence comme antidétonant mais est aujourd'hui cette utilisation est prohibée (GÉRARD, 2001).

## **II.4.2.Utilisation de Cadmium ;**

Les usages de cadmium se situent principalement en électricité (accumulateurs), en électronique, en métallurgie (traitement des surfaces par cadmiage) et dans l'industrie des matières plastiques (stabilisateur de polymères (CASAS,2005). Le cadmium utilisé aussi dans les écrans de télévision, les barres de contrôles des réacteurs nucléaires, les colorants (émail, glaçure). Il entre aussi dans la composition de nombreux alliages à bas point de fusion (soudures, brasures) et sert à la fabrication de certaines batteries d'accumulateurs (ARANGUREN, 2008).

## **II.4.3.Utilisation de Mercure :**

Le mercure métal est utilisé pour la fabrication électrolytique du chlore et de la soude, la réalisation d'instruments de mesure (thermomètres, baromètres, manomètres...), en électricité (piles), en éclairage (lampes vapeur de mercure, tubes luminescents) et en dentisterie pour la préparation des amalgames dentaires. Notons aussi l'utilisation du mercure par les orpailleurs pour amalgamer l'or, est à l'origine d'une pollution environnementale dramatique notamment en Guyane. De plus, les sels minéraux sont utilisés comme pigments, antiseptiques et explosifs.

En parallèle, les dérivés organiques, par leur toxicité, sont utilisés comme antiseptiques, fongicides, algicides et insecticides (POUPON, 2007).

## **II.5.Toxicité des Métaux lourds :**

La toxicité peut varier en fonction de différents facteurs notamment la voie d'absorption, la rapidité d'administration, la concentration, la solubilité, la volatilité, la nature du véhicule servant à dissoudre la substance. Il existe trois formes de toxicité : aiguë, à court terme (subaiguë ou subchronique) et à long terme (chronique).

### **II.5.1.Toxicité de Plomb :**

Le plomb est un élément très toxique, responsable du saturnisme. Ses principaux organes cibles sont le système nerveux, les reins et le sang. Cette maladie se caractérise par une anémie et une perturbation du métabolisme par compétition avec les ions  $Ca^{2+}$ . (AIT ZIANE et BOUYAHIA, 2013)

L'intoxication aiguë évolue en deux phases. De 2 à 48 heures après la prise surviennent des douleurs abdominales, des vomissements et parfois une diarrhée. Ces troubles digestifs sont toujours d'intensité modérée et de brève durée. Ils s'accompagnent d'une hémolyse, d'une cytolyse hépatique et d'une atteinte tubulaire rénale dépendantes de la dose : elles sont généralement modérées après une ingestion ; elles peuvent être plus sévères après une administration parentérale. Plus rarement, des Arthralgies et/ou des signes d'atteinte neurologique centrale (céphalées, agitation, délire,

hallucinations) sont également observés. (Garnier,2000). Tandis que la pathogenese de l'exposition chronique au plomb ce résume dans le tableau suivant :

**Tableau 10** : Effets toxiques de l'exposition prolongée au plomb. (Garnier,2005)

Effets	Plombémie (lg/l)
Risque de décès, chez l'adulte • Risque d'encéphalopathie sévère chez l'adulte • Syndrome de Toni-Debré-Fanconi • Risque d'intoxication mortelle, chez l'enfant • Risque de neuropathie périphérique cliniquement évidente, chez l'adulte • Risque élevé d'encéphalopathie sévère, chez l'enfant	2000 1500

Colique saturnine	1000
• Anémie	
• Risque d'encéphalopathie sévère chez l'enfant	
• Troubles mentaux organiques avérés, chez l'adulte	700
• Élévation de l'ALA urinaire	
• Douleurs abdominales et ralentissement du transit digestif	
• Risque de néphropathie glomérulaire et tubulo-interstitielle (après exposition prolongée)	500
• Risque d'encéphalopathie subaiguë, chez l'enfant	
• Premiers signes d'atteinte tubulaire rénale	
• Diminution du taux d'hémoglobine	
• Anomalies du spermogramme	
• Diminution des vitesses de conduction nerveuse	400
• Élévation de la PPZ	
• Inhibition de la synthèse de la vitamine D	
• Troubles cognitifs, chez l'enfant	200
• Diminution de l'acuité auditive, chez l'enfant	100
• Inhibition de l'ALAD	
• Inhibition du développement staturopondéral	

ALA : acide delta-aminolévulinique ; ALAD : acide delta-aminolévulinique déshydratase ; PPZ :Prot porphyrine- zinc.

### II.5.2. Toxicité du Cadmium :

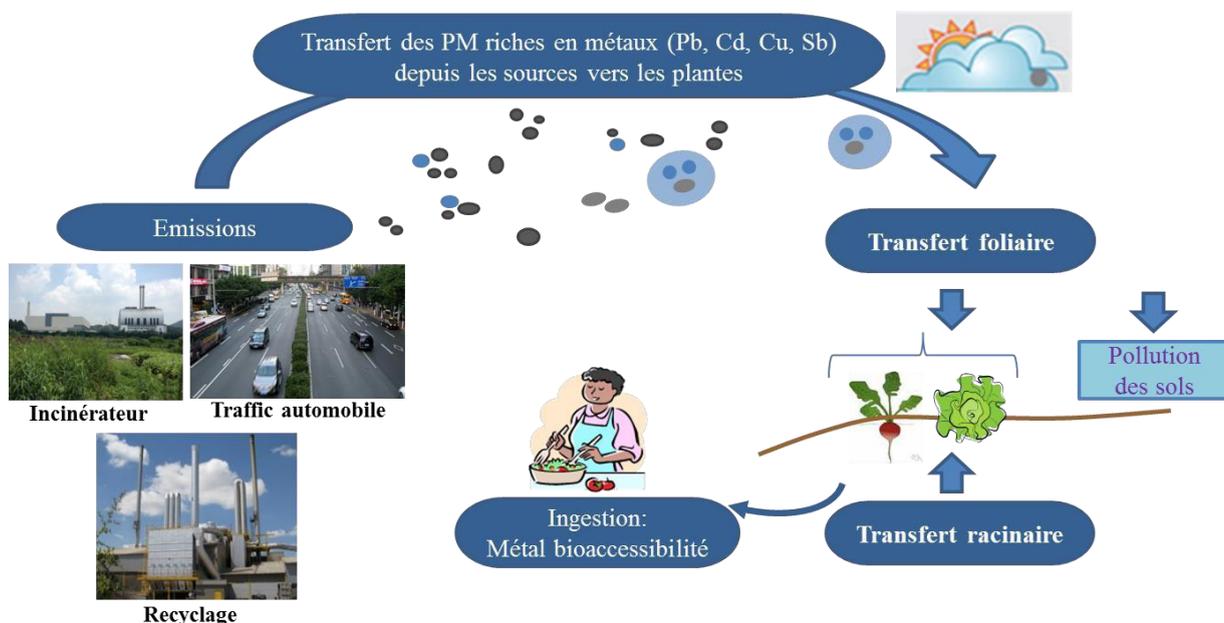
Le cadmium présente des risques chez le consommateur. Même à de faibles concentrations, il tend à s'accumuler dans le cortex rénal sur de très longues périodes (50 ans) Où il entraîne une perte anormale de protéines par les urines (protéinurie) et provoque des dysfonctionnements urinaires chez les personnes âgées. Cet élément n'a aucun rôle métabolique connu et ne semble pas biologiquement essentiel ou bénéfique au métabolisme des êtres vivants (AIT ZIANE et BOUYAHIA,2013)

### II.5.3.Toxicité du Mercure :

Le mercure est considéré comme le métal lourd le plus toxique. Il existe trois formes de toxicité : aiguë, à court terme (subaiguë ou subchronique) et à long terme (chronique).

Une exposition excessive au mercure est associée à un large éventail d'effets néfastes sur la santé, notamment des dommages causés au système nerveux central (neurotoxicité) et au rein.

Les formes biologiques de mercure peuvent traverser la barrière placentaire entre la mère et le bébé à naître. Des études épidémiologiques chez l'Homme et des toxicologiques chez les animaux ont montré que l'exposition au mercure peut entraîner une gamme de perturbations neurologiques de l'apprentissage avec une susceptibilité de déficience et de lésions cérébrales évidentes. (SERIES,2009).



**Figure 11 :** Les Métaux peuvent être absorbés par les végétaux cultivés à la fois par des transferts racinaires et foliaires lorsqu'ils sont cultivés dans des environnements impactés par diverses activités anthropiques.

# CHAPITRE III : PRINCIPES ET TECHNIQUES DE DOSAGE DES MÉTAUX LOURDS

## **III.1.Introduction :**

Dans le cadre d'études de contamination des plantes médicinales par les métaux lourds, l'analyse des métaux lourds (arsenic, cadmium, chrome, cuivre, nickel, plomb, zinc) est primordiale pour estimer le degré de contamination de ces plantes. Des valeurs guides sont utilisées afin de statuer sur le niveau de pollution éventuel en fonction de l'usage futur du site (principalement au niveau du sol). Les laboratoires environnementaux dosent généralement ces éléments en utilisant des techniques analytiques différentes, l'une pour les sept premiers métaux et une seconde dédiée au mercure. (ALSAC ,2007)

Dans les laboratoires d'environnement, la mesure de ces métaux se fait en général par deux techniques différentes. D'un côté le mercure est analysé par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) ou par Spectrométrie de fluorescence atomique (SFA) après un traitement spécifique (réduction et vapeurs froides par exemple). D'un autre côté, les sept autres métaux sont analysés par SAA ou par spectrométrie d'émission atomique (ICP-AES) et (ICP-MS). (ALSAC ,2007)

## **III.2.Principales techniques de dosage des métaux :**

Les méthodes électrochimiques et les méthodes spectrales sont les plus utilisés :

### **III..2.1.Méthodes spectrales :**

Les concentrations totales en métaux peuvent être mesurées par différentes techniques spectrales.

#### **III.2.1.1.Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) :**

Principe :

En spectrométrie d'absorption atomique (SAA), il est utilisé un générateur de photons dont la fréquence correspond à l'élément à doser. Une population d'atomes, générée par un atomiseur à partir de l'échantillon, est éclairée par ce rayonnement lumineux de longueur d'onde donnée. Les atomes absorbent cette énergie incidente pour passer du niveau fondamental au niveau énergétique excité et le nombre de photons absorbés dans ce rayonnement incident peut être relié à la concentration par relation :  $A= K.C$  dont :

A= absorbance.

C= concentration de l'élément considéré dans la solution à analyser.

K= coefficient spécifique à chaque élément.

Ensuite, les concentrations des échantillons sont déterminé en comparant les quantités de rayonnement absorbé par ces derniers avec la quantité de radiation absorbé par les standards. La lecture de l'instrument peut être calibrée de façon à afficher les concentrations de l'échantillon directement. (NEDJAR, 2016)

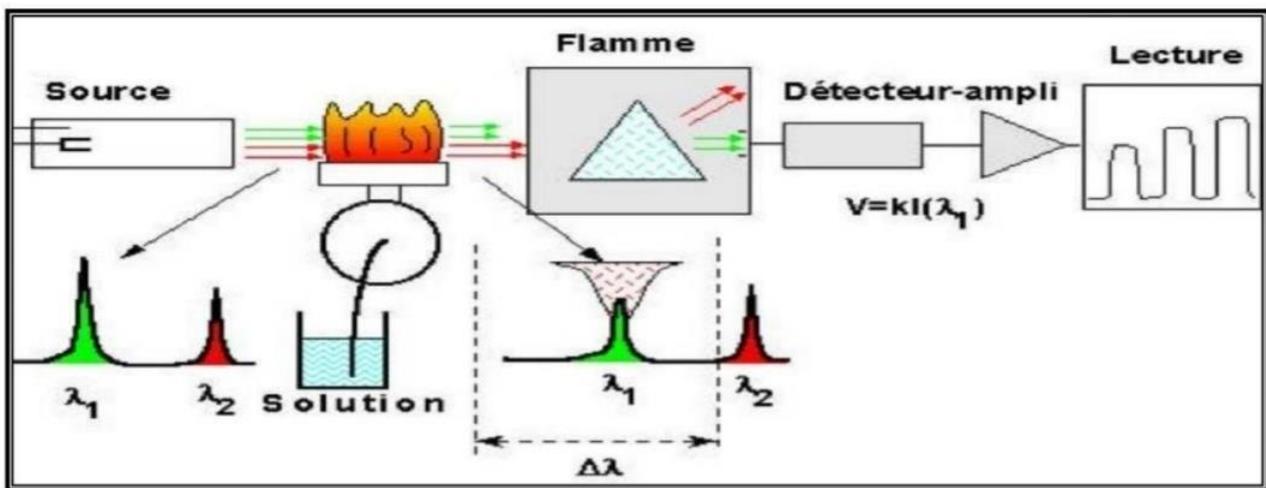


Figure 12 : Schéma du principe d'un SAA (OBAHORIN, 2008)

De plus, la SAA est une technique de choix pour le dosage des métaux dans l'eau potable. Elle permet de déterminer la quantité totale de chaque métal en solution ; elle est particulièrement adéquate pour les concentrations de trace. C'est une technique appropriée car rapide, simple et sensible.



Figure 13 : Spectrophotomètre d'absorption atomique, SAA800.

Spectromètre d'absorption atomique modèle analyste 800 de la marque Perkin Elmer : comprenant un système motorisé de changement d'atomiseur, avec passage de la flamme au four graphite par un simple clic de la souris de l'ordinateur. (BOUDJEMLINE, 2016)

### III.2.1.2.Spectrométrie d'émission atomique (SEA)

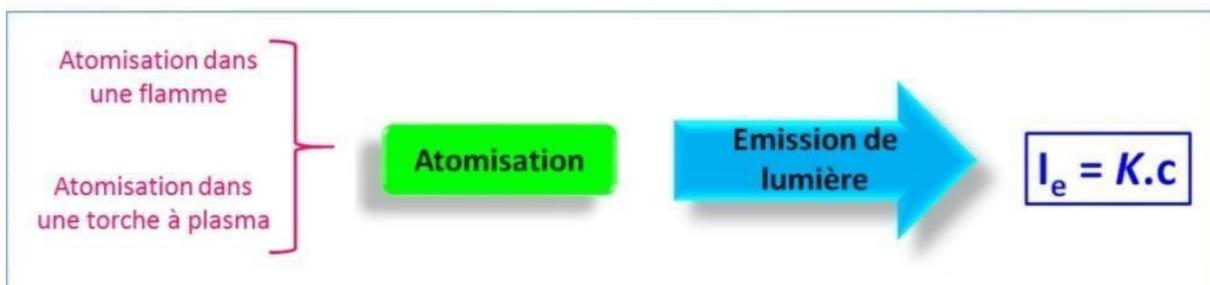
#### Principe :

Cependant, et à l'inverse de la première technique, cette méthode d'analyse élémentaire utilise la mesure de l'émission optique provenant des atomes stimulés, pour identifier, et quantifier la substance à analyser. Les atomes de solution à analyser sont aspirés dans la région de stimulation (atomiseur) ou ils sont dissous, vaporisés et atomisés par une flamme, ou un plasma.

L'émission atomique est le phénomène observé lorsqu'un rayonnement électromagnétique est émis par des atomes ou des ions excités qui retournent à l'état fondamental. L'émission de flamme est une méthode d'analyse qualitative et quantitative et peut être utilisée pour identifier des éléments. L'intensité émise est proportionnelle à la concentration en éléments à doser.

$$I_{\text{émise}} = kC$$

Où C est la concentration en espèce émettrice. La proportionnalité entre  $I_e$  et C n'est valable que pour les faibles concentrations (ROUESSAC et ROUESSAC, 2004).



**Figure 14 :** Principe de la spectrométrie d'émission atomique

Les deux techniques d'atomisation mettent en jeu des atomes libres à l'état de vapeur. L'appareillage va donc produire une vapeur atomique à partir de l'échantillon ce qui induit la destruction de la molécule à analyser, il est ainsi possible de doser simultanément toutes les formes d'un même élément.

### III.2.1.3.Spectrométrie de masse à plasma couplage inductif (ICP-MS) :

L'ICP-MS est une technique d'analyse instrumentale qui se base sur la séparation, l'identification et la quantification des éléments en fonction de leurs masses. Elle dose la quasi-totalité des éléments simultanément à l'état des traces et ultra-traces (mg/L et µg/L) (Benjelloun, 2015).

#### Principe :

Le plasma d'argon de la source d'ICP permet de décomposer l'échantillon, préalablement introduit sous forme liquide avant d'être transformé en aérosol puis d'atomiser et ioniser les espèces présentes. Les ions ainsi formés sont alors détectés en fonction de leur rapport masse sur charge, grâce à un analyseur quadripolaire (Benjelloun, 2015).

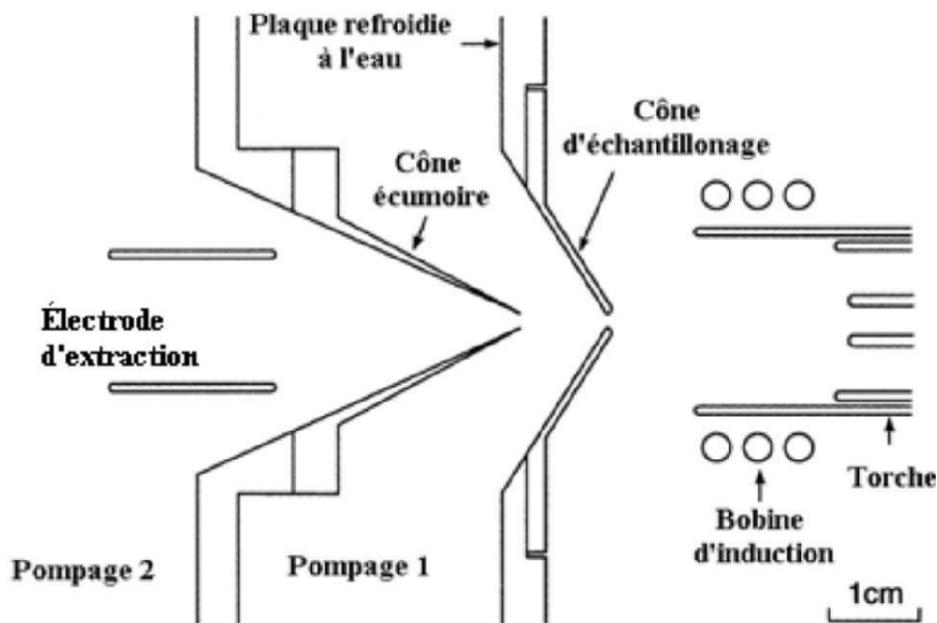


Figure 15 : Interface d'extraction des ions dans un ICP-MS

### III.2.1.4.Spectroscopie d'émission atomique avec plasma couplé par induction (ICP-AES) :

L'ICP-AES est une technique d'analyse multi-élémentaire à fort potentiel. Cette technologie a démontré son excellence pour l'analyse des métaux dans des échantillons aussi divers que l'eau, le sang, les végétaux, les métaux, les roches, les céramiques (Murray et al., 2000).

De plus, l'analyse par ICP-AES mesure les radiations émises par les atomes excités ou ionisés. Le rayonnement émis est spécifique d'un élément donné et son intensité est proportionnelle à sa concentration. Pour être excité, l'échantillon est nébulisé sous argon puis injecté dans une torche plasma où l'application d'un champ issu d'un générateur radio fréquence permet la création d'un plasma. Dans ce cas, les températures atteintes par le plasma sont de l'ordre de 5000 à 10000 °K (Dean, 2005).

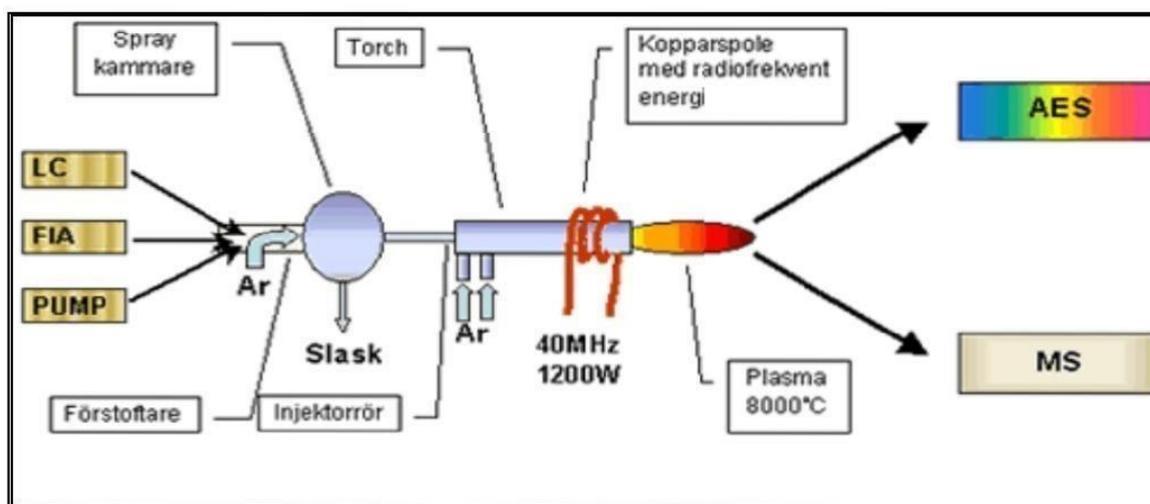


Figure 16 : Schéma d'un ICP-MS-AES (OBAHORIN, 2008)

## **III.2.2.Méthodes électrochimiques :**

### **III.2.2.1 Potentiométrie :**

Est une méthode électrochimique basée sur la mesure de la différence de potentiel entre deux électrodes, une électrode de mesure et une électrode de référence, plongées dans une solution. Dans ce type de système, la différence de potentiel est une fonction de l'activité des ions correspondant à l'électrode spécifique. L'activité d'un ion est reliée à sa concentration lorsque l'équilibre local est établi à la surface du capteur. Le potentiel généré est proportionnel au logarithme de la concentration selon la loi de Nernst (**DIAZ ROSADO,2013**).

### **III.2.2.2. Voltampérométrie :**

Elle englobe le groupe des méthodes électro-analytiques dans lesquelles l'information concernant l'analyte est tirée de la mesure du courant en fonction de la tension appliquée dans des conditions qui favorisent la polarisation de l'électrode de travail dite aussi indicatrice. Elle se réfère à une classe de techniques électrochimiques pour laquelle le courant est mesuré à une électrode de travail en fonction d'un potentiel qui lui est appliqué. Le graphique courant- potentiel résultant de cette analyse est nommé voltamogramme. ( **DIAZ ROSADO,2013**)

## **III.3.Protocol théorique de dosage des métaux par ICP-MS :**

Le protocole de prétraitement des échantillons biologiques avant analyse des métaux est indispensable avant l'analyse. Ce dernier, ne fait donc pas l'objet de modifications pour le dosage en ICP-MS. Ce prétraitement est constitué de deux étapes avant analyse : préparation puis minéralisation. La préparation permet de travailler sur un sous échantillon suffisamment homogène pour être représentatif de l'échantillon reçu au laboratoire. L'échantillon est séché dans une étuve à 40°C pendant au moins 16 heures. Il est ensuite émotté avant d'être passé sur un tamis de 2 mm. La partie inférieure à 2 mm est ensuite broyée afin d'obtenir une poudre de granulométrie inférieure à 250 µm. La minéralisation est réalisée sur environ exactement 0,5 g de cette poudre avec 6 ml d'acide chlorhydrique et 2 ml d'acide nitrique (eau régale). Cette étape se fait à 95°C pendant 75 minutes sur un bloc chauffant. Le minéralisât est ensuite ajusté à 50 ml par l'eau bidistillé. (**ALSAC, 2007**)

## **III.4.Prélèvement des échantillons :**

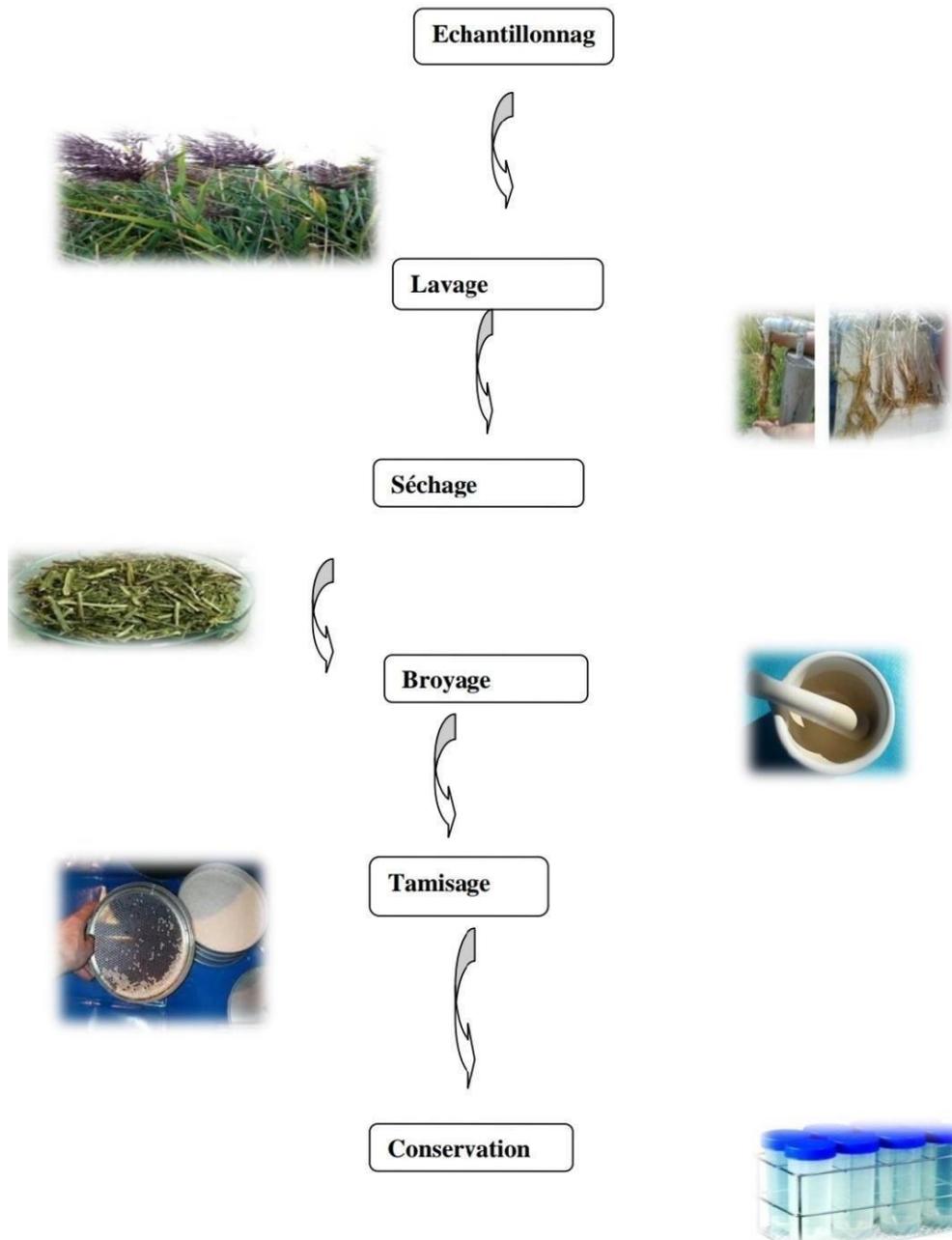
Le prélèvement est la première étape qui porte une importance considérable dans l'analyse de tous les compartiments de l'environnement et notamment d'un échantillon des plantes. L'échantillon prélevé doit être représentatif et des méthodes d'échantillonnage différentes peuvent être appliquées compte tenu de la gamme de concentrations et la forme physico-chimie de l'échantillon (**ROSADO, 2013**)

Les plantes prélevées, seraient placées dans un sac en plastique et transférées immédiatement au laboratoire. L'échantillon sera placé dans un conteneur frais et à l'abri de la lumière, une glacière, et stockée dans des boîtes en polyéthylène soigneusement fermées afin d'éviter tout contact toute contamination externe.

### **III.5. Prétraitement d'échantillons :**

Après l'arrivée de l'échantillon au laboratoire, une série d'opérations sera effectuée :

- Les plantes sont rincées au préalable avec de l'eau distillée pour éliminer les fines particules de terre ;
- Ensuite, les différentes parties de la plante sont séparées (aériennes et souterraine);
- Les échantillons sont séchés dans une étuve à une température de 80°C pendant 72 heures ;
- Les échantillons, ensuite sont broyés dans un bol en porcelaine pour obtenir une poudre fine;
- Après, le broyat obtenu sera tamisé avec un tamis à trou rond de 250 µm de diamètre ;
- Ensuite, la poudre est séchée dans une étuve à une température de 80°C pendant 72 heures.
- Afin de séparer la saleté fine, l'échantillon a été tamisé avec un tamis en nylon. Le diamètre du tamis de 250 µm est ensuite pesé lorsqu'une partie du sol est extraite.



**Figure 17** : Schéma représentant les différentes étapes de pré-traitement des échantillons

### III.6. La préparation d'échantillons en ICP-MS

La plupart des méthodes analytiques utilise des échantillons liquides, cependant, la digestion des échantillons de plantes sont nécessaires.

En effet, cela peut être facilement réalisé en utilisant des acides inorganiques et soit un récipient ouvert ou digestion assistée par Micro Wave (MW). La digestion MW a l'avantage d'avoir un temps plus court, et utilise de plus petites quantités de réactifs et évite les pertes d'éléments volatils. Dans la recherche ionomique, cependant, la capacité de la digestion en vase ouvert (possibilité de digérer simultanément un grand nombre d'échantillons) est considérée comme un avantage (Salt, 2004).

Cependant, une comparaison entre les deux approches a été effectuée en utilisant les mêmes réactifs, et les résultats indiquent que les concentrations des éléments déterminés ne se diffèrent pas significativement en fonction de la méthode de digestion utilisée (Rumyana et al.,2013).

En outre, le mélange  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  est largement utilisé pour la digestion des plantes. Cependant beaucoup d'article signale une digestion incomplète des échantillons de plantes à l'aide de ce mélange. Pour les études de recherche ionomique, il est important de parvenir à une décomposition complète des échantillons (Migaszewski, 2011).

Beaucoup de des études comparatives de digestion ont été réalisées en utilisant:

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  vs  $\text{HNO}_3 - \text{HCl}$  (35, 36);

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  vs incinération +  $\text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$  (Migaszewski, 2011)

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  contre  $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HBF}_4$  (Sucharova et Suchara,2006);

$\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$  par rapport à  $\text{HNO}_3 + \text{HBF}_4$  (Rumyana et al.,2013)..

05 g d'échantillon de plante a été prélevé dans un disjoncteur PTFE teflon. Après avoir ajouté 5ml de conc.  $\text{HNO}_3$  dans le becher . l'échantillon a été maintenu debout à température ambiante pour la pré-décomposition, puis 5 ml de conc. a été ajouté à nouveau et l'échantillon a été chauffé séquentiellement sur une plaque chauffante a  $75\text{ C}^\circ$  pendant 0,5 h,et  $130\text{ C}^\circ$  a 0.5h,et

$200\text{ C}^\circ$  pendant 2h. Afin de décomposer le matériel siliceux en feuilles de plantes, 2 ml de conc.

$\text{HF}$  a été ajouté au résidu, puis chauffé à nouveau presque à sec à  $180\text{ C}^\circ$  pendant 2h et  $230\text{ C}^\circ$  pendant 3h.le résidu a été dissous avec 7,5 ml de conc et dilué avec 100 ml d'eau pure .puis la solution a été filtrée avec un filtre à membrane la solution d'analyse finale de l'échantillon de plante a été ajustée pour être 1 M  $\text{HNO}_3$  dans lequel l'élément standard interne( $\text{Ge},\text{In},\text{Re}$ ).

ont été ajoutés à  $10\text{ ng/ml}$ -1 chacun pour la correction de l'effet de matrice. une solution de réactif blanc a également été préparée en effectuant la même procédure de digestion sans aucun échantillon de plante

### **III.7.Appareillage :**

L'analyse est réalisée sur plasma à couplage Inductif relié à la spectrométrie de masse (ICP-MS).

L'ICP-MS est pilotée par un système informatique Chemstation Agilent 7500a.

**Tableau 11** : Paramètres instrumentaux de l'ICP-MS (LABAT at al.,2003)

Puissance de la torche	1300 W
Débit de l'argon pour l'alimentation du plasma	16 L/min
Débit de l'argon auxiliaire	
Débit de l'argon du nébuliseur	0 L/min
	1,23 l/min
Masse spécifique utilisé pour chacun des éléments (m/s)	Cd 111, Mn 55, Ni 60 Pb 208, Se 82

Tous ces paramètres ont été ajustés pour obtenir un signal satisfaisant pour l'ensemble des éléments à analyser. Les échantillons dilués sont injectés directement dans le plasma dans un nébuliseur de type Babington. Avant et après chaque injection, du système sont conditionnées par rinçage avec de l'acide nitrique à 1 % (HNO<sub>3</sub>).



**Figure 18** : Figure d'un analyseur d'ICP-MS.

### III.8. Etalonnage du système ICP-MS :

L'étalonnage de l'appareil commence par une première évaluation du système d'analyse, puis la création d'une courbe périodiquement calibré de chaque élément à mesurer. Ensuite, il est utilisé au moins 5 points de mesure. Pour le travail de quotidien, une solution à blanc et une ou deux solutions d'étalonnage suffisent.

En règle générale, la procédure est comme suit :

- Préparer et mesurer la solution d'étalonnage du blanc et la solution d'étalonnage tableau phasé.
- Dessinez un tableau d'étalonnage selon les instructions du fabricant.
- Il convient que chaque indice de référence est égal à la moyenne d'au moins deux répliques.

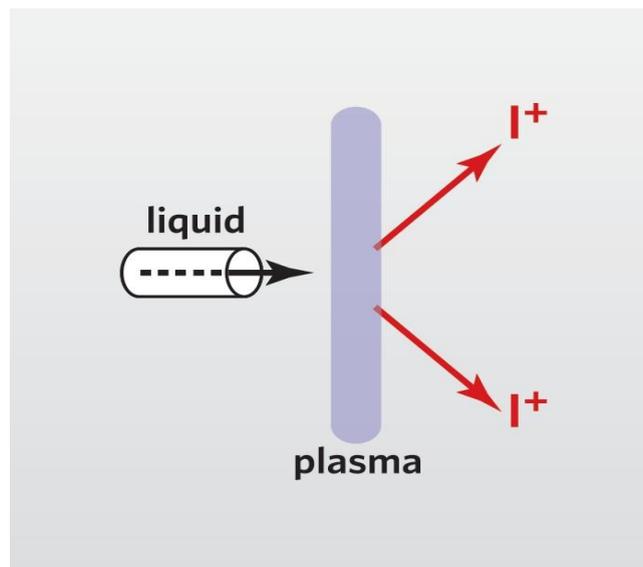


Figure 19 : ICP-MS Analyse des impuretés élémentaires.

# CHAPITRE IV

## 1V.1.Résultats et Discussion :

Les limites de détection (Ldd) et de quantification (Ldq) ont été estimées pour chaque élément à partir de la mesure du bruit de fond d'une solution correspondant à la solution acide servant à la dilution des échantillons.

Plasma à couplage inductif relié à la spectrométrie de masse (Inductively Couple Plasma – Mass Spectrométrie ou ICP-MS) associé à une préparation rapide de l'échantillon permet le dosage de nombreux métaux. Les dosages de plomb dans le sang total, de cadmium et de manganèse dans le sérum, et de plomb, de cadmium, de manganèse et de nickel dans l'urine sont réalisés en ICP-MS (Agilent 7500a). Tous les échantillons ont été dilués dans une solution acide contenant 1% d'acide nitrique, Triton X et 1% de butanol-1. La dilution isotopique réalisée pour chaque métal permet de s'affranchir d'éventuelles amplifications de signal dues à la présence de carbone en proportion variable dans les différentes matrices étudiées. La présence de butanol-1 dans l'ensemble des échantillons, semble être indispensable pour atténuer les effets de la matrice.

La contamination des plantes vivrières par les polluants, et notamment les métaux Lourds, est une préoccupation sociétale majeure. En effet, de plus en plus de cultures sont implantées en milieu périurbain, et de ce fait peuvent être impactées par des industries polluantes passées ou encore en activité. Ces contaminations peuvent Etre liées à une pollution des sols, ou des eaux utilisées en irrigation.

La recherche des métaux lourds dans les échantillons a été réalisée par la spectroscopie de masse (ICP-MS). Plusieurs des plantes peuvent être exposées aux métaux lourds. D'une part, par voie par aérienne, les métaux lourds sont présents où déposés à la surface des organes (feuilles, tiges) et ils pénètrent dans les stomates sous forme de particules, de composés gazeux (Mercure, arsenic, etc.), ou dissous dans les eaux de pluie ou d'irrigation. Seule une partie de ces dépôts est enlevée par lavage.

Les métaux lourds sont absorbés par les racines, et y demeurent le plus souvent. Le passage dans les parties aériennes (tiges, feuilles) varie selon les métaux et sont les signes d'un accroissement de la concentration des métaux dans le sol, le plomb reste dans les racines. Le cadmium passe plus facilement dans les parties aériennes.

Plusieurs observations concernant la présence de métaux dans les plantes ont découlé de l'analyse des échantillons. Les zones industrielles sont caractérisées par des processus du sol principalement associé à des métaux variables.

La plupart des plantes présentent une contamination en métaux lourds préoccupante. Des métaux lourds ont été présents dans les plantes récoltées autour des sites miniers à des concentrations variables.

La plupart des échantillons avaient une gravité relativement élevée ; peut impliquer la transformation industrielle, l'exploitation minière et les pratiques agricoles. Cette contamination peut être à la base de nombreuses maladies du consommateur.

## **IV.2.Problématique :**

Ce mémoire se concentre sur le problème de la contamination des plantes médicinales due à la pollution de l'environnement produite par de nombreuses activités industrielles différentes et le dépôt atmosphérique de certains produits toxiques composés. Cette analyse est importante, car les plantes peuvent facilement absorber les matières organiques et inorganiques composés de tous les compartiments environnementaux (eau, sol, air), qui peuvent entrer et être transférés dans la chaîne trophique, jusqu'à l'homme.

La contamination des plantes par les polluants, et notamment les métaux lourds, se produit pendant la culture, la contamination croisée pendant le traitement ou leur introduction délibérée en tant qu'ingrédients thérapeutiques. La culture dans des sols contenant de fortes concentrations de métaux lourds est un mécanisme par lequel la contamination par les métaux lourds des produits à base de plantes a été documentée.

## **IV.3. Inconvénients et avantages des techniques d'analyse :**

### **IV.3.1 Spectrométrie de masse couplée à un plasma induit (ICP-MS) :**

Avec un ICP-MS, il est possible d'analyser des éléments dans l'ordre du ng/L (ppt). La haute température de la torche, comparable à celle d'un MP-AES, facilite également l'ionisation des atomes réfractaires ayant un EI inférieur à celle de l'argon. Toutefois, il peut y avoir recombinaison des ions dans la queue du plasma causant des interférences polyatomiques qui peuvent être réduites par l'utilisation de la cellule collisionnelle décrite précédemment.

Une attention particulière doit être apportée au quadripôle pour éviter la présence de déformation dans les tiges pouvant entraîner une perte importante de transmission du signal au détecteur, et donc une résolution grandement diminuée. De plus, l'encrassement des deux types de cônes et des changements.

importants de température résultant de la présence du nombre d'ions facilement ionisables sont des problèmes à ne pas négliger. Finalement, les ICP-MS sont des appareils très coûteux. la préparation est délicate : l'échantillon doit se présenter sous forme liquide même si certains dispositifs pour l'utilisation directe de solide très homogène existent (WHITTY et Laurence,2016)

### **IV.3.2.Spectroscopie d'émission optique couplée à un plasma induit (ICP-OES) :**

En raison de sa température de plasma élevée, il est possible d'ioniser par ICP de façon plus importante les atomes, ce qui confère à l'ICP-OES une sensibilité élevée comparativement à celle du MP-AES. L'instrument est donc capable d'analyser des éléments dans des concentrations de l'ordre du µg/L (ppb). Toutefois, comme en MP-AES, les interférences spectrales sont une limitation importante. Encore une fois, le choix judicieux de la longueur d'onde favorise l'obtention d'une analyse fiable. Le principal inconvénient est le coût de l'argon et la quantité de ce gaz requis pour la production du plasma (WHITTY et Laurence,2016).

### **IV.4.Les facteurs de contamination des plantes :**

Les maladies des plantes sont dues à divers organismes : champignons, oomycètes, bactéries, virus, viroïdes, phytoplasmes, protozoaires, nématodes et plantes parasites. Toutefois dans la littérature francophone, contrairement à la littérature anglophone, les nématodes ne sont pas inclus dans les agents infectieux causes de maladies des plantes (Philippe Lepoivre,2003).

Ces organismes sont normalement présents et souvent en grande quantité dans leur environnement,

parfois même des organismes utiles ou symbiotes à la plante, et qui se développent à la faveur d'un stress, d'une blessure, d'une piqûre d'insecte...

- **Problèmes physiologiques** : Ce sont les dysfonctionnements physiologiques de la plante liés à des facteurs tels ceux listés ci-après.
- **Stress hydrique** : Le manque d'eau induit un dessèchement, un ralentissement, et son excès peut provoquer une asphyxie racinaire. Les problèmes sont liés au pH de l'eau, à sa température, à la salinité (salinisation) ou à sa qualité (pollution chimique ou organique).
- **Composition chimique du sol** : Les constituants minéraux nécessaires à la plante peuvent être en quantité ou en disponibilité insuffisante au point de provoquer de véritables symptômes extérieurs et pas seulement une production limitée. Un climat anormalement

pluvieux à une saison donnée peut provoquer un déficit de lumière et un ralentissement de la croissance et de la production. Le manque de lumière comme après une forte éruption volcanique empoussiérant l'atmosphère a les mêmes effets.

- **Pollution atmosphérique** : Les poussières et substances grasses qui encrassent les feuilles, freinent la photosynthèse tout en favorisant la colonisation de surface par des champignons ou bactéries épiphytes éventuellement pathogènes. Certaines substances véhiculées par l'atmosphère sont très nocives pour les végétaux.

#### **IV.5. Les moyennes de contrôlés contre les maladies :**

Des pratiques préventives sont possibles dans certains cas :

- Éviter l'excès d'humidité par drainage ou un contrôle intelligent de l'irrigation.
- Éliminer des plantes malades, les débris.
- Éviter d'endommager les tissus végétaux.
- Pratiquer la rotation longue.
- Désinfecter les semences (hypochlorite de Na/Ca, formaldéhyde, oxychlorure de cuivre, traitement à la chaleur).
- Désinfecter le matériel (hypochlorite de Na/Ca, détergents, formol).
- Désinfecter le sol par traitement vapeur – solarisation.
- Choisir des variétés résistantes.
- On peut volontairement introduire dans une parcelle infectée une bactérie ou un champignon inoffensif pour la plante mais qui présente des antagonismes forts avec une bactérie ou un champignon particulièrement pathogène.

#### **IV.6. Les produits d'herboristeries les plus consommées :**

Les plantes sont les premiers outils de guérison. Utilisées depuis des millénaires, elles sont nombreuses à posséder des vertus permettant de guérir certaines affections comme les troubles

digestifs, les affections respiratoires, cutanées et bien d'autres.

L'efficacité des plantes en médecine naturelle est prouvée par de nombreuses études démontrant la

capacité des plantes à agir sur nos organismes grâce à un ensemble de principes actifs fonctionnant en synergie. Les plantes médicinales peuvent être ingérées sous forme de tisanes ou poudres, par application cutanée (pommades, compresses, cataplasmes...), par injection,

par immersion d'une partie du corps (ou du corps entier) dans une préparation liquide, par fumigation ou encore par bain de bouche.

Voici quelques exemples de plantes aromatiques et médicinales courantes :

- **La Badiane (ou Anis étoilé)** : à consommer en infusion, elle soulage les problèmes digestifs etnotamment l'aérophagie.
- **Le Basilic** : à incorporer dans les repas, cette plante très parfumée améliore le confort digestif, a des vertus antioxydantes et prévient les maladies cardio-vasculaires.
- **La cannelle** : cette épice très utilisée en pâtisserie stimule le système immunitaire, est un anti inflammatoire général et possède de nombreuses autres vertus anti-infectieuses.
- **Le bouleau** : la sève de cet arbre permet de détoxifier et fortifier l'organisme.
- **Le thym** : cette herbe aromatique, en plus de parfumer délicieusement nos plats, aide à la digestion, soigne les affections respiratoires (bronchite, toux, rhume...) et soigne aussi certaines affections cutanées comme l'acné.
- **Le curcuma** : cette racine est un incontournable de l'herboristerie. Antidouleur naturel, le curcuma stimule l'immunité, est antioxydant, anticancer et aide à la digestion. Il est notamment très utilisé pour soulager les douleurs articulaires chez les humains et les animaux.
- **Le pissenlit** : une plante riche en vitamines et minéraux. Ses racines, ses feuilles et ses fleurs ont de nombreuses propriétés digestives, détoxifiantes, diurétiques et fortifiantes.
- **Le millepertuis** : il est reconnu pour avoir des propriétés cicatrisantes et diurétiques.
- **La camomille** : stimule l'appétit. Elle permet aussi de clamer les nerfs et l'irritabilité.

#### **IV.7. Les risques de consommation des produits d'herboristeries contaminés :**

Utilisation fréquente de plantes médicinales pour améliorer la santé, dans le contexte de la pollution actuelle, nécessite une attention particulière, car ils peuvent contenir métaux lourds dans leurs structures, qui peuvent générer des dangers et des risques pour la santé humaine tout au long de la consommation ultérieure de plantes médicinales contaminées comme les thés, autres boissons, cosmétiques.

Certaines plantes peuvent tolérer une grande quantité de métaux lourds, étant cultivés pour les extraire et nettoyer le sol par phytoremédiation. Cependant, la majorité des plantes cultivées sur des sols contaminés sont des cultures agricoles, des plantes industrielles ou d'autres

légumes bénéfiques destinés à la consommation humaine et à l'utilisation.

Par conséquent, la santé humaine peut être gravement affectée par la consommation de Légumes et fruits provenant de plantes poussant dans des sols contenant de fortes concentrations de métaux lourds. Par exemple, certaines études estiment qu'environ la moitié du plomb dans le corps humain provient des aliments, ce qui dans une proportion d'environ 50 % proviennent de plantes. (INTAWONGSE,2006)

Cependant, ils peuvent être toxiques s'ils sont consommés au-delà de leur apport quotidien sûr estimé. Plusieurs travaux ont été rapportés sur les activités phytochimiques et biologiques des plantes médicinales, bien qu'il y ait peu de rapports en ce qui concerne les teneurs en métaux lourds de ces plantes. Les herbes médicinales peuvent présenter des risques pour la santé en raison de la présence de métaux toxiques tels que le Pb, le Cd, l'Al et le Hg, qui sont dangereux pour l'homme (Yap at al,2010).

Dans les systèmes traditionnels qui utilisent des plantes médicinales, leur préparation est standardisée et varie selon les espèces végétales et quelle condition est traitée. Après traitement et conditionnement des plantes médicinales en vue de leur utilisation, les métaux qu'ils contiennent pénètrent dans le corps humain et peuvent provoquer un dysfonctionnement du système nerveux central, foie, poumons, cœur, reins et cerveau.

## **Conclusion générale :**

Dans ce travail nous avons donné des généralités sur les métaux lourds, leur utilisation actuelle, et leur impact sur les produit herboristeries. En quoi ils sont une source importante de nuisances sur le plan environnemental et sur le plan de la santé humaine. Nous avons également exposé la problématique de la pollution des sols, et les plantes médicinales en particulier leur contamination par les métaux lourds, les réglementations associées et les moyens à la fois conceptuels et matériels dont nous disposons pour la gestion de cette contamination.

Notre recherche bibliographique a montré que les plantes médicinales présentent un risque de contamination potentiel par les métaux lourds. Cette contamination pourrait être à la base de beaucoup des maladies chez les humains consommateurs. Transfert des éléments polluants, et notamment des métaux lourds fait partie des problèmes graves de santé publique.

La tendance actuelle de la contamination des éléments toxiques dans les plantes médicinales et le niveau de risque pour la santé sous différentes méthodes de consommation ont été discutées sur la base de l'ICP-MS.

## Références bibliographiques :

- Adriano D.c.(2001 ).Trace éléments in terrestrial environnement :Biochemistry, bioavailability and riskis Of metals, 2nd Edution .new York : Spinger-Varlag.  
AIT ZIANE Kahina et BOUYAHIA Nassima. (2013).CYCLE BIOGEOCHIMIQUE DE QUELQUES METAUX.
- AHEMAD, Munees et KIBRET, (2014).Mulugeta. Mechanisms and applications of plant growth promoting rhizobacteria : current perspective. Journal of King saud University- science, p. 1-20.
- ALSAC, Nicolas.(2007). Dosage des métaux lourds (As, Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn et Hg) dans les sols par ICP-MS. In : Annales de Toxicologie Analytique. EDP Sciences. P. 37-41
- ANDUJAR, Pascal, BENSEFA-COLAS, Lynda, et DESCATHA, Alexis.(2010). Intoxication aiguë et chronique au cadmium : Acute and chronic cadmium poisoning, La revue de médecine interne.
- ARANGUREN, Matías Miguel Salvarredy.(2008). Contamination en métaux lourds des eaux de surface et des sédiments du Val de Milluni (Andes Boliviennes) par des déchets miniers Approches géochimique, minéralogique et hydrochimique.. Thèse de doctorat. Université Paul Sabatier-Toulouse III.
- Ayasse P. (1998).spectroscope ICP haute résolution (HR ICP AES) : un outil du service de l'environnement ; Spectra 2000 analyse .p 19-20.
- Baize, D. (1997). Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France) : Références et Stratégies d'interprétation. Programme ASPITET. Editions Quae.
- Benjelloun El Ghali,(2015).Validation d'une méthode d'analyse des traces métalliques par ICP- MS.Memoire du Diplôme de Master Sciences et Techniques,Centre

de recherche Réminex (Marrakech).

- BENSENOUCI HASNIA.(2017). Mémoire de fin d'études de «Enquête ethnobotanique des plantes médicinales Utilisées dans la région de Mostaganem et l'importance De la famille des lamiacées »Université Abdelhamid Ibn Badis- Mostaganem Faculté des sciences de la nature et de la Vie.
- BENSEFA-COLAS, L., ANDUJAR, P., et DESCATHA, A.(2011). Intoxication par le mercure. La Revue de médecine interne.p. 416-424.
- Bourrelier.P.H, BERTHELIN.J.(2008) . Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Rapport n°42 à l'Académie des Sciences. Paris, France : Lavoisier Tec & Doc, p440.
- BITAM Raouf .(2012). Mémoire de master 2 de Inventaire des ressources médicinales et aromatiques dans la région de Djerma- Batna par la méthode systématique.
- Boudjema Nassima . (2019).Mémoire de Master 2 de « Etude ethnobotanique des plantes médicinales utilisées dans la région de Biscra ».Université Mohamed Khider de Biskra , Faculté des Sciences Exactes et des Sciences de la Nature et de la Vie Département des Sciences Agronomiques .
- BOUDJEMLINE Abdelbassir .(2016). Dosage des éléments traces métalliques dans les feuilles de frêne oxyphylle. Mémoire de Fin d'Etudes.Université Mouloud Mammeri de Tizi Ouzou Faculté de Médecine, Département de Pharmacie.p96.
- Bouziane Zahira . (2017).Mémoire fin d'études de « Contribution à l'étude ethnobotanique des plantes médicinales de la région d'Azail »Département d'Ecologie et Environnement Tlemcen.
- Casas, S. (2005). Modélisation de la bioaccumulation de métaux traces (Hg, Cd, Pb, Cu et Zn) chez la moule, *Mytilus Galloprovincialis*, en milieu méditerranéen. Thèse : Océanologie Biologique, Environnement marin : université du sud Toulon Var, p363 .
- Catinon, M., Ayrault, S., Spadini, L., Boudouma, O., Asta, J., Tissut, M., Ravel, M.,

P., (2011), Tree bark suber- included particles : A long-term accumulation site for elements of atmospheric origin. Atmos. Environ., 45, pp.

- David R.Lide.(2009).CRC Handbook of Chemistry and Physics ,CRC Press inc, p2804.
- Darmendrail, D. , Baize, D. ,Barbier, J., Freyssinet, P. ,Mouvet, C., Salpéteur, I. ,Wavrer, P.(2000).Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale. p93.
- Dean, J. R., (2005). Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy. John Wiley & Sons.
- DIAZ ROSADO José Carlos,(2013). Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides.Thèse de Doctorat de PHARMACOTECHNIE ET PHYSICO-CHIMIE PHARMACEUTIQUE,UNIVERSITÉ PARIS-SUD.
- Fabricant, D S, and N R Farnsworth. (2001).The value of plants used in traditional medicine for drug discovery.” Environmental health perspectives .p. 69-75.
- GARNIER, R. (2005).Toxicité du plomb et de ses dérivés. EMC-Toxicologie-pathologie, p.67-88.
- Garnier R. Plomb. In : Bismuth C, Baud F, Conso F, Dally S,Fréjaville J, Garnier R, et al., editors. (2000).Toxicologie clinique. Paris : Flammarion Médecine-sciences . P. 638
- GÉRARD, Miquel. (2001).Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Sénateur France.
- GUECHI Abd el Had (2010).LE ROLE DES BIOFILMS D'ALGUES DANS LES TRAITEMENTS BIOLOGIQUES DES EAUX.Mme.Magister en biologie végétale.UNIVERSITE FARHAT ABBAS –SETIF.
- Huynh.( 2009 ).Impact des métaux lourds sur l'interaction plantes/ verre le terre/icroflore tellutrique Thèse de Doctorat .Univ-Paris Est .p169.
- IUPAC .(1997).Transition élément ; an element whose atom has an incomplete d sub-shell, or wich can give rise to cations with an incomplete d sub-sheil.
- I.E.T. ( 2003).Pollution des eaux du barrage Hammam Boughrara. Réalisé par

l'inspection de L'environnement. Tlemcen, Algérie .

INTAWONGSE, M., DEAN, J.R. ( 2006), Uptake of heavy metals by vegetable plants grown on Contaminated soil and their bioavailability in the human gastrointestinal tract, Food Addit. Contam. p.36-48.

- John H Tundermann, John K. Tien, Timothy E. Howson, Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology 4th ed. : Nickel and Nickel Alloys.
- Jitendra Mishra., Rachna Singh ., Naveen K., Arora .(2017). Alleviation of Heavy Metal Stress in Plants and Remediation of Soil by Rhizosphere Microorganisms Frontiers in biology.
- JUHÁS, S., CIKOS, S., CZIKKOVÁ, S., et al.(2008). Effects of borneol and thymoquinone on TNBS-induced colitis in mice. FOLIA BIOLOGICA-PRAHA
- KOSALEC, Ivan, CVEK, Josipa, et TOMIĆ, Siniša.(2009). Contaminants of medicinal herbs and herbal products. Arhiv za higijenu rada i toksikologiju, .p.485- 500.
- LABAT, Laurence, DEHON, Betty, DHORNE, Christine, et al.(2003). Dosage de métaux par ICP-MS dans différents milieux biologiques. In : Annales de Toxicologie Analytique. EDP Sciences. P. 281-286.
- LAPERCHE, V., DICTOR, M. C., CLOZEL-LELOUP, B., et al.(2004). Guide . méthodologique du plomb, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. Orléans, France : BRGM.
- LAZLI, Amel, BELDI, Moncef, GHOURI, Leila, et al. (2019). Étude ethnobotanique et inventaire des plantes médicinales dans la région de Bougous (Parc National d'El Kala,-Nord-est algérien). Bulletin de la Société Royale des Sciences de Liège.
- LEPOIVRE, Philippe.(2003). Phytopathologie: bases moléculaires et biologiques des pathosystemes et fondements des strategies de lutte. Bruxelles, BE: Ed. De Boeck Université.
- LOURDS DANS LES EAUX CÔTIÈRES DU GOLFE DE BEJAIA. Mme. Master En Environnement et Santé Publique. Université Abderrahmane Mira de Bejaia.
- MAOBE, Moses AG, GATEBE, Erastus, GITU, Leonard, et al. (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. p. 245-251.
- MERDY, Patricia, GHARBI, Lobna Tarchouna, et LUCAS, Yves.(2009). Pb, Cu and Cr interactions with soil: sorption experiments and modelling. Colloids and Surfaces A: Physicochemical Aspects.p. 192-199.

- MIKOU, K., RACHIQ, S., et OULIDI, A. Jarrar. (2016). Étude ethnobotanique des plantes médicinales et aromatiques utilisées dans la ville de Fès au Maroc. *Phytothérapie*. p. 35-43.
- Mir Soumia (2016). Étude de contamination du Plomb et du Zinc dans les céréales cultivées (blé dur) dans la région de Sebdo (Tlemcen). Mme. Master. Eco et envi. Univ. Tlemcen.
- Migaszewski, Z.M., Lamothe, P. J., Crock, J. G., Galuszka, A., and Dolegowska, S. (2011) The role of sample preparation in interpretation of trace element concentration variability in moss bioindication studies. *Environ. Chem. Lett.*, 9: 323–329
- Moesch C. (2007). Utilisation de l'ICP-MS en biologie clinique. *Ann Toxicol Anal* p 11- 22.
- Murray R. W., Jay Miller D., Krye K. A., (2000). Analysis of major and trace elements in rocks, Sediments and interstitial waters by Inductively Coupled Plasma Emission Spectrometry ICP-AES, ODP Technical Note 29.
- Mythili S. (2012). Evaluation of heavy metals in medicinal plants Growing in Vellore District. p. 1457–61.
- NEDJAR Romaisa. (2016). Dosage des métaux lourds Cd, Cr, Pb dans les rejets liquides de Trois industries de la wilaya de Constantine. Mémoire du diplôme de master 2, Université des Frères Mentouri Constantine, Département de Biologie et Ecologie végétale, Spécialité Pollution des Ecosystèmes et écotoxicologie.
- OBAHORIN, Hanifath Abeni Abeke. (2008). Effet de la stagnation sur les métaux lourds dans l'eau potable de rabat : développement analytique.
- PÉNICAUT, B., BONNEFOY, C., MOESCH, C., et al. (2006). Spectrométrie de Masse à Plasma couplé par induction (ICP-MS) Potentialités en analyse et en biologie. In : *Annales pharmaceutiques françaises*. Elsevier Masson. p. 312-327.
- POUPON, Joël. (2007). L'exposition au mercure en 2007 toxicité et prise en charge. *Revue francophone des laboratoires*. p. 51-56.
- Pugh RE, Dick DG, Fredeen AL. (2002). Heavy metal (Pb, Zn, Cd, Fe, and Cu) contents of plant foliage near the Anvil Range lead/zinc mine, Faro, Yukon Territory. *Ecotoxicol Environ Saf* p273-9.
- Rafieian-Kopaei M, Baradaran A, Rafieian M. (2013). Plants antioxidants : From laboratory to clinic. *J Nephrothol*

- ROSADO, José Carlos Diaz.(2013). Étude et développement de la spectroscopie d'émission optique sur plasma induit par laser pour la réalisation d'analyses de terrain : application à l'analyse en ligne de métaux dans les liquides. Thèse de doctorat. Université Paris Sud-Paris XI.
- RASOOL HASSAN, B. A.(2012). Medicinal plants (importance and uses). Pharmaceut Anal Acta. p. 2153-2435 .
- ROUESSAC Francis, ROUESSAC Annick. (2004).Analyse chimique, Méthodes et Techniques instrumentales modernes, Cours et exercices corrigés 6ème édition.
- Romyana Djingova, Veronika Mihaylova, Valentina Lyubomirova & Dimiter L. Tsalev (2013) Multielement Analytical Spectroscopy in Plant Ionomics Research, Applied Spectroscopy Reviews, 48:5, 384-424, DOI: 10.1080/05704928.2012.703153
- SALHI S., FADLI M., ZIDANE L., DOUIRA A.(2010). Etudes floristique et ethnobotanique des plantes médicinales de la ville de Kénitra .Revue LAZA. p133.
- Salt, D. E. (2004) .Update on plant ionomics. Plant Physiol., p 2451–2456.
- Sebastian, A., Prasad, M.N.V. (2014).Cadmium minimization in rice. A review. Agron. Sustain. Dev. p 155–173.
- SHABAN, Nema S., ABDOU, Khaled A., et HASSAN, Nour El-Houda Y.(2016). Impact of toxic heavy metals and pesticide residues in herbal products. Beni-suef university journal of basic and applied sciences. p. 102-106.
- Sobukola OP, Dairo OU.(2007). Modeling drying kinetics of fever leaves (*Ocimum viride*) in a convective hot air dryer. Niger Food J .p145–53
- SERIES.(2009).Toxicology Factsheet. Mercury, lead, cadmium, tin and arsenic in food. Food Safety. p. 1-13.
- Sucharova, J. and Suchara, I. (2006) .Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: Comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures. Anal. Chim. Acta, 576: 163– 176
- THOMASSIN, J. F., TOUZÉ, S., et BARANGER, P.(2003). Le mercure et ses composés. Comportement dans les sols, les eaux et les boues de sédiments. BRGM/RP51890- FR. Orléans, France : Bureau de Recherches Géologiques et Minières.
- TURNAU, Katarzyna et KOTTKE, Ingrid. (2005).Fungal activity as determined by

microscale methods with special emphasis on interactions with heavy metals.

MYCOLOGY SERIES. p. 287.

- ULLAH, Abid, HENG, Sun, MUNIS, Muhammad Farooq Hussain, et al.(2015). Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria:a review. *Environmental and Experimental Botany*, p. 28-40.
- WHITTY-LÉVEILLÉ, Laurence.(2016). Développement d'une méthode d'analyse des éléments de terres rares (ETR) par ICP-MS/MS.
- Yap C K, Fitri M, Mazyhar Y, Tan SG. (2010).Effects of Metalcontaminated Soils on the accumulation of heavy metals in different parts of *Centella asiatica* : A Laboratory Study. *Sains Malaysian*.

